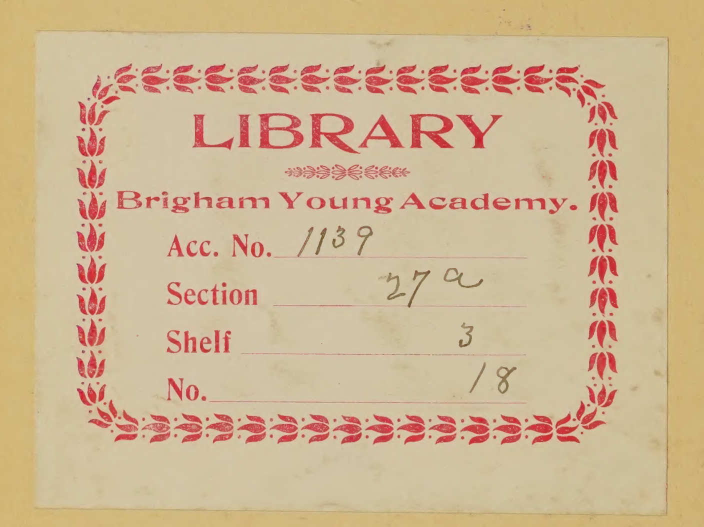



LIBRARY
Brigham Young Academy.
Acc. No. 1139
Section 27a
Shelf 3
No. 18



HANDBUCH

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON

DR. O. DAMMER.

IV. Band.

DIE FORTSCHRITTE

DER

ANORGANISCHEN CHEMIE

IN DEN JAHREN 1892—1902.

Bearbeitet von Privatdocent Dr. Baur, Privatdocent Dr. R. J. Meyer, Prof. Dr. Muthmann, Dr. Nass, Prof. Dr. Nernst, Privatdocent Dr. Rothmund, Dr. Stritar, Prof. Dr. Zeisel.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1903.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Vorwort.

Der Verlagshandlung wie dem Herausgeber ist in den letzten Jahren von vielen Seiten der Wunsch ausgesprochen worden, in einem Supplementband zu unserem Handbuch der Anorganischen Chemie die Forschungsergebnisse seit 1892, in welchem Jahre der erste Band des Handbuches erschien, in der knappen Form des Hauptwerkes zusammenzufassen. Diesem Wunsch glaubten wir entsprechen zu sollen, weil das Handbuch durch einen solchen Supplementband wieder auf die Höhe der Zeit gebracht werden konnte, und weil der Band wohl auch vielen Chemikern, die das Hauptwerk nicht besitzen, willkommen sein würde.

Die Verfasser der einzelnen Kapitel haben mit grosser Sorgfalt und unermüdlichem Fleiss gesammelt und gesichtet, und der vorliegende Band, der sich in der Anordnung des Materials so eng wie möglich dem Hauptwerk anschliesst, dürfte einen nahezu vollständigen Bericht über die Fortschritte der Anorganischen und Theoretischen Chemie im letzten Jahrzehnt darbieten. Möge er bei den Fachgenossen so günstige Aufnahme finden, wie dem Hauptwerk zu Theil geworden ist.

Berlin-Friedenau, im November 1902.

Dammer.

Inhaltsverzeichniss.

Spezieller Theil.

Abkürzungen der Titel der Journale.

(Ausser den im Hauptwerke angegebenen Abkürzungen werden auch die nachstehenden benutzt.)

A. ch. anal. appl.	Annales de chimie analytique appliquée.
A. H.	Archiv für Hygiene.
Am. Ph.	American Journal of Pharmacie.
Anz. Ak. Kr.	Anzeiger der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.
A. Pth.	Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie, Leipzig.
Arch. Anat. Physiol.	Archiv der Anatomie und Physiologie, physiologische Abtheilung.
Bl. Ac. r. Belg.	Bulletin de l'Académie royale de Belgique.
Bl. Petersb.	Bulletin de l'Académie de St. Petersbourg.
Biederm. C. f. Agrikulturch.	Biedermann, Centralblatt für Agrikulturchemie.
B. R.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Referatenband.
Boll. chim. farm.	Bolletino chimico farmaceutico.
Ch. J.	Die chemische Industrie.
Ch. V.	Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Stuttgart.
C. B. P.	Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde.
Elektrotechn. Z.	Elektrotechnische Zeitschrift.
E. M.	Engineering and Mining Journal.
E. P.	Englisches Patent.
Forsch. auf d. Geb. d. Agrikulturphys.	Wollny, Forschungen auf dem Gebiete der Agrikulturphysik.
Forschungsber. ü. Lebensm.	Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Beziehungen zur Hygiene.
Hg. Rundsch.	Hygienische Rundschau.
Jahrb. f. Min.	Jahrbuch für Mineralogie.
J. A. Ch.	Journal of the Analytical Chemistry (America).
J. G.	Journal für Gasbeleuchtung und Wasserversorgung.
J. Am. Ch. Soc.	Journal of the American Chemical Society.
Journ. of Phys. Ch.	The Journal of Physical Chemistry.
Ir.	Iron.
J. S. J.	Journal of the Society of Chemical Industry.
Maandbl. natuurw.	Maandblad van natuurwetenschap.
M. sc.	Moniteur scientifique.
Naturw. Wochenschrift	Naturwissenschaftliche Wochenschrift.
N. J. Min.	Jahrbuch für Mineralogie, neue Folge.
N. Rd.	Naturwissenschaftliche Rundschau.
Oe. Z. B.-H.	Oesterreichische Zeitschrift für Berg- und Hüttenwesen.
Pfl.	Pflüger's Archiv für die gesammte Physiologie des Menschen und der Thiere.
Pharm. J. Trans.	Pharmaceutical Journal and Transactions.
Pharm. Z.	Pharmaceutische Zeitung.
P. A. [4]	Annalen der Physik, früher Annalen der Physik und Chemie (Poggendorf).

P. Mg.	Philosophical Magazine.
Ph. C.	Pharmaceutische Centralhalle.
Proc. Ch. Soc.	Proceedings of the Chemical Society (London).
P. Russl.	Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
Rep.	Repertorium.
R. A. L.	Rendiconti della Accademia dei Lincei, Roma.
Rendic. Ac. di Napoli	Rendiconti della Accademia di scienze fisische e mathem. di Napoli.
Sb. Ak. B.	Sitzungsberichte der K. preuss. Akademie der Wissenschaften zu Berlin.
Sb. Ak. W. m. nw. Kl.	Sitzungsberichte der Kais. Akademie der Wissenschaften, mathematisch-maturwissenschaftliche Klasse, Wien.
Schw. W. Pharm.	Schweizerische Wochenschrift für Pharmacie.
Sil.	American Journal of Sciences and arts (Silliman).
St.	Stahl und Eisen.
Staz. agr.	Le Stazione sperimentali agrarie italiane.
V. D. N.	Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte.
Vers. d. bayr. Vertr. d. angew. Chemie	Versammlung der bayerischen Vertreter der angewandten Chemie.
Virchow's Arch.	Archiv für Anatomie und Pathologie (Virchow).
Z. anorg. Ch.	Zeitschrift für anorganische Chemie.
Z. angew. Ch.	Zeitschrift für angewandte Chemie.
Z. B.	Zeitschrift für Biologie.
Z. Elektrotechn.	Zeitschrift für Elektrotechnik.
Z. Elektroch.	Zeitschrift für Elektrochemie.
Z. H.	Zeitschrift für Hygiene.

Physikalische und theoretische Chemie

unter Mitwirkung von W. Nernst ergänzt

von

V. Rothmund,
Privatdocent an der Universität München.

Einleitung in einige Grundprinzipien der Naturforschung.

Unzerstörbarkeit des Stoffes. Der Satz von der Unzerstörbarkeit des Stoffes wurde von H. Landolt[1]), sowie neuerdings von Heydweiller[2]) einer sehr genauen experimentellen Prüfung unterworfen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt: Zwei Substanzen, die chemisch mit einander zu reagiren im Stande sind, z. B. Brom und Quecksilber, oder Silbersulfat- und Eisensulfatlösung, oder metallisches Eisen und Kupfersulfatlösung wurden in die beiden Schenkel einer gebogenen Glasröhre gebracht, die Röhre, nachdem sie zugeschmolzen war, gewogen, hierauf die Substanzen zusammengebracht und nach Ablauf der Reaktion die Röhre wieder gewogen. Es ergab sich, dass in allen untersuchten Fällen die mit der Reaktion verknüpften Gewichtsänderungen höchstens einige Milliontel, meistens aber viel weniger betrugen, somit wohl noch innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler liegen. Jedenfalls gehört der Satz von der Erhaltung des Stoffes zu den Naturgesetzen, die mit einer Genauigkeit wie ganz wenig andere durch das Experiment bestätigt sind.

Tabelle der Elemente. Die Festsetzung einer einheitlichen Atomgewichtstabelle ist offenbar eine Aufgabe von grosser Wichtigkeit und eine allgemeine Einigung über diesen Punkt sehr wünschenswerth. Zu diesem Zweck wurde im Jahre 1898 vom Vorstand der deutschen chemischen Gesellschaft eine Kommission eingesetzt, deren Mitglieder H. Landolt, W. Ostwald und K. Seubert waren[3]).

Ueber die Einheit der Atomgewichte fasste die Kommission einstimmig den Beschluss, dass der Sauerstoff die Normale bilden und sein Atomgewicht = 16 gesetzt werden solle, wie unter Anderen früher schon Marignac und Stas gethan haben. In einer internationalen Abstimmung erklärte sich die überwiegende Mehrzahl

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **12,** 1 (1893). — Ber. d. d. chem. Ges. **26,** 1820 (1893); **33,** 1847 (1900).

[2]) Drude's Ann. d. Phys. **5,** 394 (1901).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **31,** 2761 (1898).

von Chemikern der verschiedensten Länder mit diesem Beschluss einverstanden; ebenso der internationale Kongress für angewandte Chemie in Paris und die deutsche elektrochemische Gesellschaft auf ihrer Hauptversammlung in Zürich. Unter den Gründen für diese Festsetzung war der schwerwiegendste der, dass die Verbindungsgewichte der meisten Elemente aus den Sauerstoffverbindungen derselben abgeleitet sind und somit das auf Sauerstoff als Einheit bezogene Atomgewicht sich unmittelbar aus dem Experiment ergibt. Wenn man die Atomgewichte auf Wasserstoff als Einheit beziehen will, so kann dies nur geschehen, indem man die durch Analyse der Sauerstoffverbindungen ermittelten Verbindungsgewichte auf Grund des Verhältnisses der Verbindungsgewichte des Sauerstoffs zum Wasserstoff umrechnet. Die Genauigkeit, mit der sich letzteres bestimmen lässt, ist aber nicht sehr gross und jedenfalls viel kleiner als die Genauigkeit, mit der das Verbindungsgewicht der meisten Elemente dem Sauerstoff gegenüber festgelegt ist. Jede Neubestimmung des Verhältnisses H : O würde dann eine Umrechnung der ganzen Tabelle erforderlich machen; es liegt aber auf der Hand, wie unzweckmässig es ist, mit Atomgewichten zu rechnen, die „Kurswerth“ haben. Nach ganz ähnlichen Prinzipien ist auch auf anderen Gebieten die Festsetzung der Einheiten erfolgt, z. B. diejenige des Meters und der elektrischen Einheiten.

Dazu kommt noch ein zweiter Vortheil praktischer Natur. Die auf O = 16 bezogenen Atomgewichte der häufiger vorkommenden Elemente liegen fast sämmtlich sehr nahe an ganzen Zahlen, z. B. C = 12,00, N = 14,04, Na = 23,05, Ca = 40, P = 31,0, S = 32,06, so dass man in der Praxis unbedenklich die ganzen Zahlen dafür setzen kann. Thatsächlich hat man bisher wohl meistens so gerechnet; namentlich bei Berechnung der Elementaranalysen organischer Substanzen dürfte für das Atomgewicht des Kohlenstoffs fast ausnahmslos der Werth 12 und kaum je der Werth 11,91 benutzt worden sein. Somit bedeutet die Annahme von O = 16 als Grundlage eigentlich keine Neuerung, sondern vielmehr die Präcisirung und wissenschaftliche Begründung eines seit langem üblichen Verfahrens[1]).

Gegen den Beschluss der Atomgewichtskommission wurde von verschiedenen Seiten geltend gemacht[2]), dass durch die Annahme des Sauerstoffs als Einheit Schwierigkeiten beim Unterricht entstünden. Dass diese sich vermeiden oder unschwer überwinden lassen, ist in einem zweiten Bericht gezeigt worden[3]). Für diejenigen jedoch, welche der Grundlage H = 1 den Vorzug geben, hat die Atomgewichtskommission neben der ersten Tabelle, welche die „internationalen“ auf O = 16 bezogenen Atomgewichte enthält, noch eine zweite Tabelle mit den „didaktischen“ auf H = 1 bezogenen Atomgewichten mitgetheilt.

Für die Berechnung von Analysen kann natürlich die eine Tabelle

---

[1]) Ueber die Einheit der Atomgewichte vergl. Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chemie I, 20, Leipzig (1891). — Brauner, Zeitschr. f. anorg. Chemie **14,** 256 (1897); **26,** 186 (1901), sowie besonders den erwähnten Bericht der Atomgewichtskommission.

[2]) Z. B. Erdmann, Zeitschr. f. angew. Chem. **14,** 841.

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33,** 1880 (1900).

so gut wie die andere benutzt werden, ebenso für die Maassanalyse, vorausgesetzt, dass bei der gleichen Untersuchung immer die gleiche Tabelle zu Grunde gelegt wird. Bei allen physikalisch-chemischen Messungen wie Gasdichten, molekularen Leitfähigkeiten, Molekularrefraktion etc., kurz bei allen Grössen, bei welchen es nicht nur auf die relativen, sondern auch auf die absoluten Werthe der Atomgewichte ankommt, sollen nur die auf O = 16 bezogenen, also die internationalen Atomgewichte in Anwendung kommen, wie das auch bisher immer geschehen ist. — Im Allgemeinen ist aber das Nebeneinanderbestehen von zwei verschiedenen Atomgewichtstabellen nicht als ein wünschenswerther Zustand anzusehen und demnach zu hoffen, dass bald eine Einigung erzielt wird zu Gunsten der internationalen Atomgewichte.

Im Folgenden sind die beiden Tabellen der Atomgewichte gegeben, wie sie die Atomgewichtskommission für das Jahr 1901 aufgestellt hat[1]). Es sind immer so viel Stellen mitgetheilt, dass die letzte im Allgemeinen noch als sicher angesehen werden kann. Wasserstoff ist gleich 1,01 gesetzt, was für den praktischen Gebrauch fast immer genügt; in den seltenen Fällen, in denen dies nicht ausreicht, kann man den von Morley ermittelten Werth 1,008 nehmen, der wahrscheinlich auf 1 Promille sicher ist.

Tabelle der Atomgewichte.

	Symbol	Internationales At.-Gew. O = 16 (H = 1,008)	Didaktisches At.-Gew. H = 1 (O = 15,88)
Aluminium	Al	27,1	26,9
Antimon	Sb	120	119,1
Argon	A	39,9	39,6
Arsen	As	75	74,4
Baryum	Ba	137,4	136,4
Beryllium	Be	9,1	9,03
Blei	Pb	206,9	205,35
Bor	B	11	10,9
Brom	Br	79,96	79,36
Cadmium	Cd	112,4	111,6
Cäsium	Cs	133	132
Calcium	Ca	40	39,7
Cerium	Ce	140	139
Chlor	Cl	35,45	35,18
Chrom	Cr	52,1	51,7
Eisen	Fe	56,0	55,6
Erbium	Er	166	164,8
Fluor	F	19	18,9
Gadolinium	Gd	156	155
Gallium	Ga	70	69,5
Germanium	Ge	72	71,5

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1 (1901).

	Symbol	Internationales At.-Gew. O = 16 (H = 1,008)	Didaktisches At.-Gew. H = 1 (O = 15,88)
Gold	Au	197,2	195,7
Helium	He	4	4
Indium	In	114	113,1
Iridium	Ir	193	191,5
Jod	J	126,85	125,90
Kalium	K	39,15	38,86
Kobalt	Co	59,0	58,56
Kohlenstoff	C	12,00	11,91
Krypton	Kr	81,8	81,2
Kupfer	Cu	63,6	63,1
Lanthan	La	138	137
Lithium	Li	7,03	6,98
Magnesium	Mg	24,36	24,18
Mangan	Mn	55,0	54,6
Molybdän	Mo	96,0	95,3
Natrium	Na	23,05	22,88
Neodym	Nd	143,6	142,5
Neon	Ne	20	19,9
Nickel	Ni	58,7	58,3
Niobium	Nb	94	93,3
Osmium	Os	191	189,6
Palladium	Pd	106	105,2
Phosphor	P	31,0	30,77
Platin	Pt	194,8	193,3
Praseodym	Pr	140,5	139,4
Quecksilber	Hg	200,3	198,8
Rhodium	Rh	103,0	102,2
Rubidium	Rb	85,4	84,76
Ruthenium	Ru	101,7	100,9
Samarium	Sa	150	148,9
Sauerstoff	O	16,00	15,88
Scandium	Sc	44,1	43,8
Schwefel	S	32,06	31,83
Selen	Se	79,1	78,5
Silber	Ag	107,93	107,12
Silicium	Si	28,4	28,2
Stickstoff	N	14,04	13,93
Strontium	Sr	87,6	86,94
Tantal	Ta	183	181,6
Tellur	Te	127	126
Thallium	Tl	204,1	202,6
Thorium	Th	232,5	230,8
Thulium	Tu	171	170
Titan	Ti	48,1	47,7
Uran	U	239,5	237,7
Vanadin	V	51,2	50,8
Wasserstoff	H	1,01	1,00
Wismuth	Bi	208,5	206,9
Wolfram	W	184	182,6
Xenon	X	128	127
Ytterbium	Yb	173	172
Yttrium	Y	89	88,3
Zink	Zn	65,4	64,9
Zinn	Sn	118,5	117,6
Zirkonium	Zr	90,7	90,0

I.

Die allgemeinen Eigenschaften der Stoffe.

I.

Der gasförmige Aggregatzustand.

Gasdichte. Nach neueren Messungen der Dichten verschiedener Gase bekommt die Gaskonstante einen etwas anderen Werth, als in Bd. I angegeben ist. Die Messungen von Regnault, Jolly und Rayleigh haben folgende Werthe für die Dichten der häufigeren Gase ergeben, gemessen bei 0° und 76 cm Druck unter 45° Breite auf Meeresniveau:

Gas	M	Dichte	p_0
Wasserstoff	2,016	0,00008988	22,42
Sauerstoff	32,00	0,0014291	22,39
Stickstoff	28,08	0,0012507	22,45
Stickstoffoxyd	30,04	0,0013426	22,37
Kohlenoxyd	28,00	0,0012507	22,39
Stickstoffoxydul	44,08	0,0019706	22,37
Methan	16,04	0,0007146	22,44
Ammoniak	17,07	0,0007621	22,39

Unter M steht das Molekulargewicht des betreffenden Gases, dann folgt seine Dichte, hierauf unter p_0 der Druck, den eine Grammmolekel oder ein Mol, wie man jetzt meistens sagt, in einem Liter bei 0° ausübt, nämlich der Quotient aus Molekulargewicht und dem Tausendfachen der Dichte.

Die Dichten der ersten drei Gase sind von einer Anzahl Beobachter[1] (Regnault, Jolly, Leduc, Rayleigh, Morley u. A.) in ausgezeichneter Uebereinstimmung gefunden worden, die übrigen rühren

[1]) Vergl. Lord Rayleigh, Chem. News **67**, 183, 198, 211 (1893).

von Regnault her. Die Zahl für den Stickstoff bezieht sich auf Stickstoff, der auf chemischem Wege hergestellt ist. Für den atmosphärischen, d. h. den, wie sich dann herausstellte, Argon enthaltenden Stickstoff, fand Lord Rayleigh 0,001257[1]), also eine um etwa ½ % grössere Dichte, während die Werthe von Stickstoff, der nach verschiedenen chemischen Methoden hergestellt war, unter sich um weniger als 0,1 % differirten. Die weitere Untersuchung führte dann bekanntlich zu dem Resultat, dass keines der bekannten Gase die Ursache der Abweichung sein kann, und so zur Entdeckung des Argons.

Das Mittel aus den ersten drei Werthen von p_0 ist 22,42, dasjenige aus den übrigen 22,40. Wir nehmen 22,42 an und können mit diesem Werth die Gaskonstante berechnen. Drücken wir in der Gasgleichung

$$pv = RT$$

den Druck in Atmosphären und das Volumen in Litern aus, so erhalten wir

$$22{,}42 \times 1 = R \,.\, 273$$
$$R = 0{,}0821.$$

Verflüssigung von Gasen. Das Gay-Lussac-Joule'sche Gesetz, nach dem die innere Energie eines Gases von seinem Volumen nicht abhängt und also ein Gas, wenn es aus einem Raum mit hohem Druck in einen Raum mit niedrigem Druck einströmt, seine Temperatur nicht ändert, ist wie alle Gasgesetze ein Grenzgesetz für nicht zu grosse Drucke. Dass bei höheren Drucken in der That eine Abkühlung eintritt, dass also, wie man es auch ausdrücken kann, bei einer Abnahme des Volumens vom Gas innere Arbeit geleistet wird, ist schon 1854 von Thomson und Joule nachgewiesen worden. Dieser Effekt ist die Grundlage für das 1896 von C. Linde angegebene Verfahren zur Verflüssigung der Luft[2]). Wegen der tiefen kritischen Temperatur der Luft ist eine sehr bedeutende Temperaturerniedrigung das nothwendigste Erforderniss zur Verflüssigung der Luft. Der Thomson-Joule-Effekt liefert zunächst nur sehr kleine Temperaturerniedrigungen, etwa 6° bei einer Druckabnahme von 22 auf 1 Atmosphäre bei 0°; Linde erreichte aber dadurch die nothwendige tiefe Temperatur, dass er durch Anwendung des Gegenstromprinzips die Wirkungen vieler Ausströmungen vereinigte. Er lässt die durch Brunnenwasser abgekühlte, auf 22 Atmosphären komprimirte Luft durch ein Drosselventil ausströmen, wodurch ihre Temperatur um ca. 6° sinkt. Mittelst dieser Luft wird dann die neu eintretende Luft abgekühlt, so dass sie das Drosselventil mit einer tieferen Temperatur als vorher erreicht. Demnach wird auch jetzt die beim Ausströmen erreichte Temperatur tiefer liegen, die einströmende Luft wird von neuem mehr abgekühlt und so lässt sich durch genügend lange Dauer des Versuches eine immer weiter gehende Temperaturerniedrigung erzielen, vorausgesetzt, dass die Maschine gegen Wärmeverluste nach aussen hinreichend geschützt ist. Wenn bei ca. −180° der Siedepunkt der Luft erreicht ist, strömt flüssige Luft aus

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **55**, 340 (1894). — Zeitschr. f. phys. Chem. **16**, 344 (1895).
[2]) Wied. Ann. **57**, 328 (1896).

dem Apparat aus. — Beim Wasserstoff liegen die Verhältnisse etwas komplizirter, da er bei gewöhnlicher Temperatur den Thomson-Joule-Effekt nicht zeigt. Wenn man den Wasserstoff aber stark vorkühlt, so ist auch hier der Effekt gross genug. Man kann dann nach dem gleichen Verfahren wie bei der Luft die Verflüssigung erreichen (Dewar 1898)[1]. Der Siedepunkt des Wasserstoffs liegt bei — 238°, die kritische Temperatur bei ca. — 243°. Flüssiger Wasserstoff ist durchsichtig und hat keine metallischen Eigenschaften, was man doch nach seinem chemischen Verhalten erwarten sollte; durch Eintauchen in siedenden Wasserstoff gelang es Dewar, auch das Helium zu verflüssigen.

Spezifische Wärme. Zu den Gasen, bei denen das Verhältniss der spezifischen Wärmen $\frac{C_p}{C_v} = 1{,}667$ ist, gehören nach den Messungen von Lord Rayleigh die sämmtlichen neu entdeckten indifferenten Gase, Argon, Helium, Xenon, Neon und Krypton. Man hat also auch diese Gase alle als einatomig anzusehen. Bei diesen merkwürdigen Elementen ist das Verhältniss der spezifischen Wärmen das einzige Mittel, um ihr Atomgewicht festzustellen. Da sie, wenigstens soviel bis jetzt bekannt ist, keine Verbindungen eingehen, deren Gasdichten uns weitere Anhaltspunkte geben könnten, so können wir aus der Gasdichte der freien Elemente nur einen Maximalwerth für das Atomgewicht ableiten. Der hohe Werth des Verhältnisses der spezifischen Wärmen weist aber darauf hin, dass die Gase einatomig sind und somit ihr Atomgewicht mit ihrem Molekulargewicht identisch ist.

II.

Der feste Aggregatzustand.

Polymorphie. Das erhöhte Interesse, das man in neuerer Zeit der Erscheinung der Polymorphie zuwandte, führte zu der Einsicht, dass dieselbe viel häufiger ist, als man früher glaubte. Bei einer sehr grossen Anzahl von Substanzen hat der Zufall oder die systematische Untersuchung zur Entdeckung neuer Modifikationen geführt, ja man kann sagen, dass man bei der systematischen Prüfung irgend einer Substanz mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit auf eine derartige Entdeckung rechnen kann. Auch Stoffe, die in drei und mehr polymorphen Formen vorkommen, sind nichts Seltenes; so kennt man vom Salpeter 3, vom Hexachloräthan 3, vom Schwefel mit Sicherheit 4, vom Ammoniumnitrat 4, vom Kieselsäureanhydrid 3 polymorphe Formen u. s. w.

Die Polymorphie unterscheidet sich dadurch von der chemischen Isomerie, dass sie auf den festen Zustand beschränkt ist. Im ge-

[1] Vergl. auch Travers, Zeitschr. f. phys. Chemie **37**, 100 (1901).

schmolzenen, gasförmigen oder gelösten Zustand werden die polymorphen Formen identisch. Aber ihr Dampfdruck und ihr Schmelzpunkt sind verschieden[1]).

In vielen Fällen der Polymorphie gibt es eine Temperatur, bei welcher die beiden Formen mit einander im Gleichgewicht sind, die Umwandlungstemperatur. Oberhalb derselben ist die eine, unterhalb die andere Modifikation stabil. Ein bekanntes Beispiel dafür ist das Quecksilberjodid, bei dem sich die Umwandlung wegen der verschiedenen Farbe der beiden Modifikationen sehr schön beobachten lässt. Aus dem Dampf scheidet sich zunächst die gelbe Modifikation ab, die beim Abkühlen nach einiger Zeit, die man durch Reiben mit einem Glasstab abkürzen kann, in die zweite intensiv rothe Form übergeht. Durch Erwärmen lässt sich dann der Vorgang wieder rückgängig machen. Viel schärfer zeigt sich der Umwandlungspunkt beim Tetrabrommethan. Kühlt man die geschmolzene Substanz ab und beobachtet sie unter dem Mikroskop zwischen gekreuzten Nicols, so bleibt beim Erstarren zunächst das Gesichtsfeld dunkel, da die reguläre Form entsteht; beim weiteren Abkühlen bemerkt man dann bei etwa 46 ⁰ plötzlich, wie das ganze Gesichtsfeld von glänzenden Interferenzfarben erfüllt ist, was die Bildung der monoklinen Form anzeigt. Erwärmt man über 46,8 ⁰, so verschwinden die Farben wieder. Durch vorsichtiges Reguliren der Temperatur kann man es dahin bringen, dass beide Formen neben einander zu beobachten sind. Als Beispiele von Umwandlungstemperaturen seien hier noch angeführt:

Substanz	Modifikationen	Umwandlungs-temperatur
Schwefel	rhombisch monoklin	95,6 ⁰
Zinn	graues weisses	ca. + 20 ⁰
Jodsilber	roth gelb	146 ⁰
Jodquecksilber	roth gelb	126 ⁰
Ammoniumnitrat	rhombisch α rhombisch β rhomboëdrisch regulär	126 ⁰ 85 ⁰ 36 ⁰
Boracit	rhombisch regulär	266 ⁰
Tetrabrommethan	monoklin regulär	46,7 ⁰
Thallopikrat	roth, monoklin gelb, triklin	46 ⁰

[1]) Vergl. hierzu K. Schaum, die Arten der Isomerie, Habilitationsschrift. Marburg 1897.

Die Umwandlungserscheinungen erinnern sehr an die Vorgänge beim Schmelzen. In der That ist der Parallelismus sehr weitgehend; er zeigt sich unter anderem darin, dass wir auch bei der Umwandlung das Freiwerden von Wärme beobachten und dass für den Einfluss des Druckes auf den Umwandlungspunkt genau das gleiche Gesetz gilt wie für den Schmelzpunkt. Ueberschreitungen des Umwandlungspunktes, also Erscheinungen, die der Unterkühlung entsprechen, beobachtet man ebenfalls bei den Umwandlungen, und zwar in viel höherem Grade als bei Schmelzerscheinungen. So kann man gelbes Quecksilberjodid oder monoklinen Schwefel auf Zimmertemperatur abkühlen, ohne dass die Umwandlung eintritt; erst nach längerer Zeit beginnt dieselbe und schreitet dann auch nur langsam vorwärts. In Bezug auf die Geschwindigkeit der Umwandlung bestehen die allergrössten Unterschiede. In einzelnen Fällen, z. B. beim Tetrabrommethan, ist sie etwa so gross wie beim Erstarren eines geschmolzenen Körpers, in anderen ist sie so klein, dass sich beide Modifikationen jahrelang erhalten lassen, ohne dass die Umwandlung eintritt. In solchen Fällen ist es dann oft gar nicht möglich zu entscheiden, welche von beiden Modifikationen die stabile ist und wo die Umwandlungstemperatur liegt, z. B. bei Graphit und Diamant oder bei Quarz und Tridymit. Während beim Schmelzen bisher Ueberschreitungen nur in der einen Richtung beobachtet worden sind, indem sich eine flüssige Substanz wohl unter den Schmelzpunkt abkühlen lässt, ohne zu erstarren, nicht aber eine feste Substanz über den Schmelzpunkt erwärmen lässt, ohne zu schmelzen, sind sie bei Umwandlungserscheinungen nach beiden Richtungen möglich, so dass eine Substanz sich auch oft weit über den Umwandlungspunkt erwärmen lässt, ohne in die in diesem Temperaturgebiet stabile Form überzugehen. Häufig wird der Uebergang in die stabilere Modifikation durch Berührung mit der schon umgewandelten Substanz beschleunigt, gerade wie das Gefrieren einer unterkühlten Flüssigkeit durch einen Krystall des festen Körpers eingeleitet werden kann. Ein sehr schönes Beispiel hierfür ist das von E. Cohen[1]) eingehend studirte Zinn. Die weisse Form desselben, in der das Zinn gewöhnlich bekannt ist, die eigentlich nur oberhalb 20° stabil ist, kann sehr tief abgekühlt werden, ohne dass eine Umwandlung in die graue eintritt. In sehr kalten Wintern kommt gelegentlich eine spontane Bildung des grauen Zinns zu Stande, die ganze Masse zerfällt dann zu Pulver. Wird nun aber weisses Zinn mit einer Spur des grauen Zinns „infizirt“, so schreitet der Zerfall des Zinns durch Umwandlung in die graue Form, die „Zinnpest“, auch bei gewöhnlicher Temperatur vorwärts.

Die beschriebene Art der Polymorphie, die durch die Möglichkeit der Umwandlung nach beiden Richtungen und durch die Existenz eines Umwandlungspunktes charakterisirt ist, bezeichnet man nach O. Lehmann[2]) als Enantiotropie[3]).

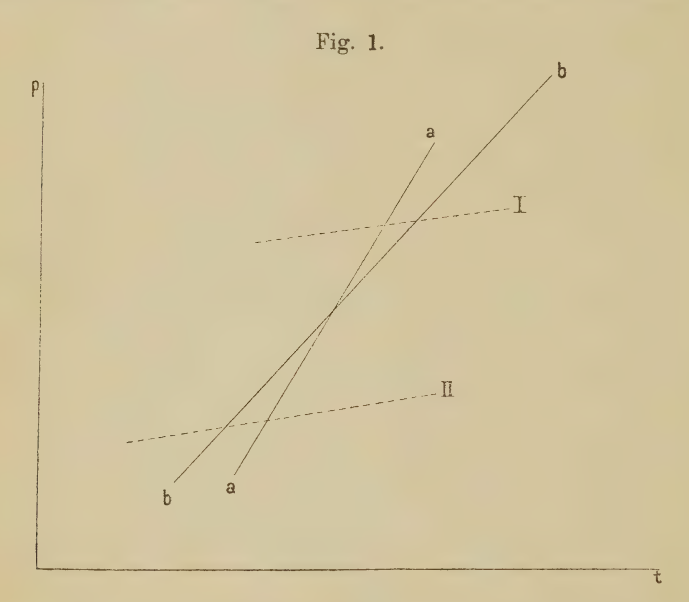
Es gibt aber noch eine zweite Klasse polymorpher Substanzen,

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **30**, 601 (1899); **33**, 57 (1900); **35**, 588 (1900).
[2]) Molekularphysik I, 119. Leipzig 1888.
[3]) Eingehende Darstellungen der Umwandlungserscheinungen geben: W. Schwarz, Umkehrbare Umwandlungen polymorpher Körper, Preisschrift. Göttingen 1892. — H. W. B. Roozeboom, Heterogene Gleichgewichte I, 109—132. Braunschweig 1901.

bei denen im Gegensatz zu den enantiotropen die Umwandlung nur in einem Sinn möglich ist. So lässt sich die aus geschmolzenem Benzophenon sich ausscheidende rhomboëdrische Form vom Schmelzpunkt 27° leicht in die rhombische bei 49° schmelzende Form umwandeln, aber nicht umgekehrt. Man bezeichnet diese Art der Polymorphie als Monotropie. Sie ist dadurch charakterisirt, dass hier die eine Modifikation bei allen Temperaturen beständig, die andere bei allen unbeständig ist. Die Umwandlung von der beständigen in die unbeständige ist auf keine Weise direkt möglich, sie gelingt nur, wenn man die Krystalle durch Schmelzen, Auflösen oder Verdampfen zerstört und bei der Krystallisation Keime derselben sorgfältig ausschliesst. Beispiele von Substanzen, bei denen man monotrope Formen kennt,

Fig. 1.



sind ferner: Selen, Nickelsulfat, p-Nitrophenol, Benzoïn, Hydrochinon, m-Nitro-p-acettoluidid.

Wegen der ausserordentlichen Langsamkeit, mit der die Umwandlungen zuweilen vor sich gehen, ist es nicht immer ganz leicht zu entscheiden, mit welcher Art der Polymorphie man es zu thun hat. Es kann die durch Erhöhung der Temperatur bewirkte Zunahme der Umwandlungsgeschwindigkeit mit einer Umwandlungstemperatur verwechselt werden. Jedenfalls ist das Vorhandensein einer solchen nur dann sicher nachgewiesen, wenn man die Umwandlung in beiden Richtungen beobachtet hat.

Das Verhältniss der beiden Klassen der Polymorphie zu einander kann man sich am besten an obenstehender Figur klar machen, die uns die Dampfdruckkurven der verschiedenen Modifikationen darstellt[1]). Der Schnittpunkt der Kurven a und b, die den Modifikationen A und B entsprechen sollen, ist der Umwandlungspunkt; denn in diesem Punkt

---

[1]) Ostwald, Allgem. Chemie. 2. Aufl. I, 948 (1891).

müssen die Dampfdrucke gleich sein, sonst würde durch Sublimation von der Form mit dem höheren Dampfdruck zu der mit dem niedrigeren eine einseitige Umwandlung stattfinden und die beiden Formen also nicht mit einander im Gleichgewicht sein. Unterhalb besitzt A den kleineren Dampfdruck, kann also von selbst durch Sublimation aus B entstehen und ist folglich stabil; oberhalb des Umwandlungspunktes ist aus dem gleichen Grunde B die stabile Modifikation.

Der Schmelzpunkt jeder Modifikation liegt im Schnittpunkt ihrer Dampfdruckkurve und derjenigen der geschmolzenen Substanz. Nehmen wir an, dass die letztere wie Kurve I verläuft. Wir haben dann zwei Schmelzpunkte, die beide oberhalb des Umwandlungspunktes liegen. Es entspricht dieser Verlauf vollkommen dem Verhalten der enantiotropen Modifikationen. Wir sehen auch aus der Figur sofort, dass die bei tieferer Temperatur stabile Form den tieferen Schmelzpunkt haben muss. Auch dies ist in einigen Fällen beobachtet, z. B. beim Schwefel; der rhombische Schwefel schmilzt bei 114,5°, der monokline bei 120°. Es gelingt freilich nicht immer, die Modifikation a bis zum Schmelzen zu erhitzen, ohne dass vorher die Umwandlung eintritt.

Es kann aber auch vorkommen, dass die Kurven a und b unterhalb des Umwandlungspunktes von der Kurve der Schmelze (Kurve II) geschnitten werden. Dann hat, wie man sieht, die Form B in dem Gebiet, innerhalb dessen die festen Modifikationen existiren können, immer einen höheren Dampfdruck als A, ist also überall unbeständig. Es entspricht ein derartiger Verlauf der Kurven dem Verhalten monotroper Modifikationen. Aus der Figur ergibt sich weiter, dass die unbeständige Form immer den tieferen Schmelzpunkt haben muss. Dieser Satz war von Lehmann zunächst rein empirisch aufgefunden worden und ist durch die Erfahrung ausnahmslos bestätigt, z. B. schmilzt die stabile Form des Benzophenons bei 49°, die instabile bei 27°. — Man sieht aus dieser Betrachtung, dass ein prinzipieller Unterschied zwischen Enantiotropie und Monotropie nicht besteht. Auch monotrope Formen haben theoretisch einen Umwandlungspunkt, seine Beobachtung wird aber durch das vorher eintretende Schmelzen unmöglich gemacht.

Flüssige Krystalle. Zur Erklärung der Krystallstruktur müssen wir offenbar annehmen, dass zwischen den Molekülen Kräfte wirken, die ihre gesetzmässige Anordnung bedingen. Je grösser diese Kräfte sind, um so fester wird das Gefüge der Moleküle, um so schwerer deformirbar der Krystall sein. Werden umgekehrt diese Kräfte sehr schwach, so ist es denkbar, dass bereits unter dem Einfluss der Erdschwere wie auch der Kapillarspannung des Krystalls eine Deformation stattfindet, während eine Orientirung der Moleküle bestehen bleibt, d. h. wir erhalten einen flüssigen Krystall.

In der That beobachteten Reinitzer[1]) beim Cholesterylbenzoat, Gattermann[2]) beim Azoxyanisol und einigen verwandten Substanzen, dass dieselben in einem gewissen Temperaturintervall gleichzeitig das

[1]) Monatsh. f. Chemie **9**, 435 (1888).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 1738 (1890).

Verhalten von Flüssigkeiten und von Krystallen zeigen. Die nähere Kenntniss dieser merkwürdigen Erscheinungen verdanken wir den eingehenden Untersuchungen von C. Lehmann[1]) und R. Schenck[2]).

Erwärmt man eine von den genannten Substanzen, so schmilzt sie bei einer ganz bestimmten Temperatur und geht in eine trübe Flüssigkeit über, die zwischen gekreuzten Nikols hell erscheint, also doppelbrechend ist. Freie Tröpfchen derselben besitzen die Struktur von Sphärokrystallen und zeigen wie Sphärokrystalle bei gekreuzten Nikols das schwarze Kreuz. Man muss also annehmen, dass eine radial angeordnete Orientirung der Moleküle sich in einem solchen Flüssigkeitstropfen herstellt. Erwärmt man weiter, so wird wieder bei einer ganz bestimmten Temperatur die Flüssigkeit vollkommen klar und hört auf doppelbrechend zu sein; von da ab unterscheidet sie sich in nichts mehr von einer gewöhnlichen Flüssigkeit. Diesen Punkt nennen wir den Umwandlungspunkt des flüssigen Krystalls. Beim Abkühlen treten die gleichen Erscheinungen in umgekehrter Reihenfolge auf. Die trübe krystallinische Flüssigkeit ist, wie von Schenck sorgfältig geprüft wurde, vollkommen homogen und einheitlich.

Wie in anderen Fällen findet auch bei flüssigen Krystallen im Umwandlungspunkt eine sprungweise Aenderung der physikalischen Eigenschaften, z. B. der Dichte und der inneren Reibung statt. Auffallend ist, dass beim Azoxyanisol die innere Reibung im krystallinisch-flüssigen Zustand bedeutend kleiner ist als im amorph-flüssigen Zustand, obwohl das Beständigkeitsgebiet des ersteren tiefer liegt als das des letzteren. Es sind also die flüssigen Krystalle flüssiger als die isotrope Flüssigkeit.

Der amorphe Zustand. Als amorphe feste Körper bezeichnete man zunächst alle festen Körper, an denen eine Krystallform nicht wahrzunehmen war. In manchen Fällen, wie z. B. beim amorphen Phosphor, liess sich jedoch nachweisen, dass er krystallinisch ist, und in anderen Fällen führen gewisse Umstände, insbesondere das elastische Verhalten zu der Vermuthung, dass manche scheinbar amorphe feste Körper aus Krystallfragmenten bestehen, die wegen ihrer Kleinheit der direkten Wahrnehmung sich entziehen. — In mancher Beziehung einleuchtend ist die Auffassung von Frankenheim, wonach die amorphen Körper als Gallerten aufzufassen sind, was besonders bei komplizirt zusammengesetzten Stoffen, wie z. B. den Gläsern, nicht unwahrscheinlich ist. Schwieriger ist, diese Auffassung auf chemische Elemente, z. B. den amorphen Schwefel zu übertragen; hier müsste man annehmen, dass sich ein zellenartiges Gerüst aus einer Modifikation des Schwefels bildet, das mit stark unterkühltem flüssigen Schwefel erfüllt ist. Doch erscheint eine solche Auffassung zunächst sehr gewagt, wenn ihr auch wenigstens bei hinreichender Kleinheit der Zellen und hinreichender Feinheit des festen Gerüstes prinzipielle Bedenken nicht entgegenstehen dürften.

In neuerer Zeit ist eine andere Auffassung des amorphen Zustandes

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 462 (1889); **5**, 427 (1890). — Wied. Ann. **40**, 401 (1890); **56**, 771 (1895). — Drudes Ann. **2**, 649 (1900).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. **25**, 337; **27**, 167 (1898); **28**, 280; **29**, 546 (1899).

mehr in den Vordergrund getreten, die in den amorphen Körpern nichts anderes sieht als stark unterkühlte Flüssigkeiten[1]). Bei gewissen Substanzen gelingt es nämlich sehr leicht, sie in den amorphen Zustand überzuführen, wenn man ihre Schmelze sehr rasch abkühlt, z. B. Schwefel, Zucker, arsenige Säure. Es gibt bei allen Substanzen ein gewisses mehr oder weniger grosses Temperaturgebiet, innerhalb dessen ihre Neigung zu krystallisiren sehr gross ist. Es kommt nur darauf an, sie recht schnell durch dies Temperaturgebiet hindurchzuführen, dann erhält man sie in amorphem Zustand. Tammann[2]) gelang es, den dritten Theil der untersuchten Substanzen amorph zu machen, und er hält es für wahrscheinlich, dass es bei genügend schneller Abkühlung bei allen gelingt. Der amorphe Zustand ist immer unbeständig, denn die amorphen Körper werden nach längerer Zeit meist von selbst krystallinisch. Ferner spricht dafür die Beobachtung von Cl. Winkler[3]), dass die amorphe glasige arsenige Säure leichter löslich ist als die krystallinische.

Entscheidender aber ist die Thatsache, dass man bei amorphen Körpern nie einen scharfen Schmelzpunkt beobachtet; man findet hier immer nur ein Erweichungsgebiet, wie das ja vom Glas, amorphen Schwefel, u. s. w. sehr bekannt ist. Es scheint also ein stetiger Uebergang von amorph zu flüssig zu bestehen. In neuerer Zeit hat Tammann[4]) zur Bestätigung dieser Ansicht sehr beachtenswerthe Versuche über die Aenderung der inneren Reibung unterkühlter Flüssigkeiten mit der Temperatur ausgeführt. Es zeigte sich, dass die Zähigkeit zwar mit sinkender Temperatur sehr schnell zunimmt, aber ohne Sprung, so dass man eine stetige Kurve erhält für das ganze Gebiet vom zweifellos flüssigen bis zum festen glasigen Körper. Es ist somit gerade für die Eigenschaft, die für den Unterschied zwischen flüssig und fest am charakteristischsten ist, die Zähigkeit, die vollkommene Kontinuität erwiesen. Beim Betol gelang ein analoger Nachweis auch für die Dichte und Oberflächenspannung. — Man hat nach dieser Auffassung amorphe Körper aus der Liste der festen Körper zu streichen und zu den Flüssigkeiten zu zählen. Von gewöhnlichen Flüssigkeiten unterscheiden sie sich nur dem Grade nach durch ihre sehr beträchtliche innere Reibung.

III.

Lösungen.

Einheit der elektrischen Leitfähigkeit. Als Einheit der Leitfähigkeit wird seit 1898 allgemein das reziproke Ohm an Stelle der früher üblichen Quecksilbereinheit benutzt. Man definirt als

---

[1]) Ostwald, Grundriss der allg. Chemie. 1. Aufl., S. 141. — Schaum, Die Arten der Isomerie. S. 34.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **25**, 441 (1898).

[3]) Journ. f. prakt. Chemie [2], **31**, 247 (1885).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **28**, 17 (1899).

die spezifische Leitfähigkeit einer Flüssigkeit den reziproken Werth des in Ohm ausgedrückten Widerstandes von einem Würfel der Substanz von 1 cm Seitenlänge. Unter molekularer Leitfähigkeit versteht man den Quotienten aus der spezifischen Leitfähigkeit und der Konzentration, und zwar definirt man, um handliche Zahlen zu erhalten, die Konzentration als die in einem Kubikcentimeter enthaltene Anzahl von Grammäquivalenten. Der Reduktionsfaktor, mit dem die meisten älteren Angaben über molekulare Leitfähigkeit multiplizirt werden müssen, um in die neue Einheit überzugehen, ist 1,063. — Näheres über die Umrechnung, die Messmethoden der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten, ihre Verwendung in der Praxis und endlich das ganze vorhandene Zahlenmaterial ausgedrückt in den neuen Einheiten findet man in der ausführlichen Monographie von F. Kohlrausch und Holborn: Das Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898. —

In der folgenden Tabelle, die statt der Tabelle auf S. 104 von Bd. I zu benutzen ist, sind für eine Anzahl von Ionen die Beweglichkeiten bei 18° angeführt. Die Zahlen sind aus neueren Messungen abgeleitet; die Einheit ist das eben definirte molekulare Leitvermögen.

K	NH_4	Na	Li	Ag	H
65,3	64,2	44,4	35,5	55,7	318

Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	CO_2H	$C_2H_3O_2$	OH
65,9	66,7	66,7	60,8	56,5	45	33,7	174.

II.

Eigenschaften der Moleküle.

I.

Atomtheorie.

Periodisches System der Elemente. Die von Ramsay und Lord Rayleigh entdeckten indifferenten Gase Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon ordnen sich sehr gut in das periodische System ein. Sie bilden für sich eine Vertikalkolumne, die vor der Kolumne der Alkalimetalle steht, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

He	Ne	Ar	Kr	Xe
4	20	39,9	81,8	128
Li	Na	K	Rb	Cs
7,03	23,05	39,15	85,4	133

Dass das Argon vor dem Kalium steht, wiewohl sein Atomgewicht höher ist, kann als eine der sogleich zu besprechenden kleinen Unregelmässigkeiten, wie sie z. B. auch bei dem Atomgewicht des Tellurs auftritt, angesehen werden. Solange das Argon allein bekannt war, konnte man darüber zweifelhaft sein, ob und wie es sich in das periodische System einreihen lässt. Nachdem aber die anderen Gase gefunden waren, zeigte sich deutlich, dass alle eine zusammengehörige Gruppe bilden, namentlich da die Differenzen der Atomgewichte innerhalb der Gruppe sehr nahe gleich den in anderen Gruppen beobachteten Differenzen sind, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Ne — He	Ar — Ne	Kr — Ar	Xe — Kr
16	19,9	41,9	46,2
Na — Li	K — Na	Rb — K	Cs — Rb
16,02	16,1	46,3	47,6
Mg — Be	Ca — Mg	Sr — Ca	Ba — Sr
15,3	15,6	47,6	49,8

Neuerdings hat Ramsay[1]) gezeigt, dass die Werthe der Atomvolumina dieser indifferenten Substanzen im flüssigen Zustand diese Ansichten über ihre Stellung im periodischen System bestätigen.

Aus der Stellung vor der Gruppe der einwerthigen Elemente folgt sofort, dass die Gruppe der Gase nullwerthig, also unfähig sein muss, chemische Verbindungen einzugehen [2]).

Die genaue Feststellung einiger Atomgewichte in neuerer Zeit hat zu der Ueberzeugung geführt, dass man auf Widersprüche stösst, wenn man im periodischen System die Anordnung der Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichts ganz streng durchführen will. So ist jetzt nachgewiesen, dass das Kobalt ein höheres Atomgewicht (59,0) hat als das Nickel (58,7) [3]), während es nach seinem chemischen Verhalten, z. B. nach seiner Neigung, eine dreiwerthige Oxydationsstufe zu bilden, zwischen Nickel und Eisen stehen müsste. Ebenso haben die neueren sehr sorgfältig ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs ergeben [4]), dass dies Element ein höheres Atomgewicht (127) besitzt als das Jod (126,85). Andererseits ist die chemische Analogie des Tellurs mit den Elementen der Schwefelgruppe so ausgeprägt, dass man sich nicht dazu verstehen wird, es aus dieser Gruppe herauszunehmen und es an den ihm seinem Atomgewicht nach zukommenden Platz in die Gruppe der Platinmetalle zu versetzen. Auch die Thatsache, dass das Atomgewicht des Argons höher ist, als dasjenige des Kaliums, gehört hierher.

In allen diesen Fällen handelt es sich aber um sehr kleine Abweichungen und es liegt daher die Vermuthung nahe, dass dieselben ihren Grund in irgend einer sekundären Störung haben.

In einer sehr gründlichen Studie hat Rydberg [5]) die in den Zahlwerthen der Atomgewichte vorhandenen Regelmässigkeiten untersucht und eine Reihe neuer auffallender Gesetzmässigkeiten entdeckt; auch kommt man auf Grund seiner Betrachtungen zu einem Verständniss der eben besprochenen Anomalien. Er geht aus von der sehr merkwürdigen Thatsache, dass die Atomgewichte einer relativ sehr grossen Anzahl von Elementen und zwar besonders der Elemente mit kleinem Atomgewicht sich in auffälliger Weise ganzen Zahlen nähern; eine auf Grund hiervon von Prout (1815) aufgestellte Hypothese, dass dieselben genau ganzzahlige Vielfache des Atomgewichts des Wasserstoffs seien, ist zwar sicher falsch, aber doch bleibt als Thatsache bestehen, dass viele Elemente sich jener Hypothese mit einer Annäherung unterordnen, die unmöglich zufällig sein kann. Rydberg zeigt, dass man die Atomgewichte P auf die Form $P = N + D$ bringen kann, worin N eine ganze Zahl und D bei den Elementen mit kleinem Atomgewicht klein gegen eins, immer aber klein gegen N ist. Bezeichnet nun M eine ganze Zahl — Rydberg nennt sie die Ordnungszahl des Elementes — so besitzen die Grundstoffe mit ungeradem M ungerade Valenz und ungerade Werthe von N der Form $N = 2M + 1$, die Grundstoffe

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **38**, 687 (1901).
[2]) Ramsay, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3111 (1898).
[3]) Cl. Winkler, Zeitschr. f. anorg. Chemie **4**, 10 (1893).
[4]) Brauner, Sitzungsber. der Wien. Akad. **98**, 26, 456 (1898). — Staudenmaier, Zeitschr. f. anorg. Chemie **10**, 189 (1895).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **14**, 66 (1897).

mit geradem M aber gerade Valenz und gerade Werthe von N der Form $N = 2M$. Die Werthe von D, die sich auf Grund obiger Regeln ziemlich sicher ermitteln lassen, zeigen sich bei dieser Betrachtungsweise als ausgesprochen periodische Funktionen des Atomgewichts. Daraus ergibt sich der naheliegende Hinweis, dass man bei Untersuchungen über das periodische System anstatt der Atomgewichte die Werthe von N oder besser vielleicht noch die damit einfach zusammenhängenden Werthe von M, die Ordnungszahlen der Elemente, als unabhängige Veränderliche zu wählen hat. Verfährt man nach diesem Prinzip, so verschwindet auch die Schwierigkeit, die das Atomgewicht des Tellurs u. s. w. bereitet. Nach Rydberg kommt Tellur mit $M = 60$, $N = 120$, $D = 7$ an den passenden Platz. — Für Wasserstoff (Element mit ungerader Valenz) ist $M = 0$, was seine Ausnahmestellung gut charakterisirt.

II.

Bestimmung des Molekulargewichts.

Messung der Gefrierpunktserniedrigung. In der experimentellen Ausarbeitung der Methode der Gefrierpunktsbestimmung sind in den letzten Jahren erhebliche Fortschritte gemacht und dadurch die Genauigkeit und Zuverlässigkeit dieser Methode wesentlich erhöht worden.

Bei konzentrirten Lösungen werden die Resultate oft dadurch fehlerhaft, dass durch die Ausscheidung des Eises eine nicht unbedeutende, aber ganz unkontrollirbare Aenderung der Konzentration eintritt. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle ist von Nernst und Roloff[1]) eine Methode angegeben worden, welche in gewissem Sinn eine Umkehrung der gewöhnlichen Methode der Gefrierpunktsbestimmung darstellt. Während bei dieser die Gefriertemperatur einer Lösung von gegebener Konzentration bestimmt wird, besteht das Prinzip dieser Methode darin, die Zusammensetzung der Lösung zu ermitteln, die bei einer bestimmten Temperatur mit Eis im Gleichgewicht ist. Es wird also hier die Löslichkeit des Eises in der betreffenden Lösung bestimmt. Bei der Ausarbeitung der Methode war zunächst schwierig, niedrige Temperaturen genügend konstant zu erhalten. Am besten geeignet dazu erwiesen sich Kryohydrate, d. h. die Mischungen von Eis und Schnee, die durch Gefrierenlassen einer gesättigten Lösung erhalten werden. Durch zweckentsprechendes Mischen verschiedener Salze lassen sich so alle möglichen Temperaturen zwischen 0^0 und -30^0 herstellen.

Von besonderer Wichtigkeit ist es auch, an sehr verdünnten Lösungen hinreichend genaue Messungen der Gefrierpunktserniedrigung anstellen zu können, sowohl weil in theoretischer Hinsicht solche Lösungen besonders bemerkenswerth sind, wie auch zur Praxis der Molekulargewichtsbestimmung sehr schwer löslicher Stoffe. Nachdem

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **18,** 572 (1895).

eine Reihe Beobachter bei der Untersuchung verdünnter wässeriger Lösungen, um die es sich ja in erster Linie handelt, ziemlich fehlerhafte Werthe gefunden hatten, scheinen in neuerer Zeit auf diesem Gebiete beachtenswerthe Erfolge erzielt worden zu sein.

Es hat sich nämlich herausgestellt, dass der Einfluss des Kühlbades, wie auch der durch das Rühren entwickelten Wärme, Fehler bis zu einigen Tausendstelgrad und mehr hervorbringen können, die zwar bei sorgsamem Arbeiten für die Molekulargewichtsbestimmung von in nicht zu geringen Konzentrationen gelösten Stoffen ohne Belang sind, aber bei der Untersuchung sehr verdünnter Lösungen natürlich durchaus vermieden werden müssen und auch vermieden werden können.

Die im Nachfolgenden entwickelte Theorie der Einstellung des Gleichgewichts beim Gefrieren ist von Nernst und Abegg[1]) gegeben worden.

Gegeben sei eine sehr grosse Menge einer gefrierenden Flüssigkeit; der wahre Gefrierpunkt, d. h. diejenige Temperatur, bei der der abgesonderte feste Bestandtheil und die zurückbleibende Flüssigkeit mit einander im Gleichgewicht sind, sei T_0, die Temperatur zur Zeit z sei t. Dann wird sich t in dem Sinne ändern, dass es sich T_0 nähert, indem entweder festes Lösungsmittel schmilzt oder ausfriert und die damit verbundene Absorption oder Entwickelung von Wärme die Temperatur der Flüssigkeit erniedrigt oder erhöht, je nachdem t über oder unter T_0 liegt. Eine Beeinflussung durch die Aussentemperatur ist ausgeschlossen, da wir eine sehr grosse Menge Flüssigkeit voraussetzen.

Nach den bisherigen Erfahrungen über die Auflösung fester Körper können wir die Lösungsgeschwindigkeit des festen Lösungsmittels unter sonst gleichen Umständen der Entfernung vom Gleichgewichtspunkte proportional annehmen, d. h. da die absorbirte Wärmemenge der gelösten Menge proportional ist, können wir die Temperaturänderung in jedem Augenblicke der Entfernung von der wahren Gefriertemperatur proportional setzen. Somit wird

$$dt = K(T_0 - t)\,dz.$$

Die Bedeutung der Grösse K brauchen wir hier nicht zu untersuchen, bemerkt sei nur, dass sie der Gesammtoberfläche des festen Lösungsmittels und seiner Schmelzwärme direkt proportional ist.

In Wirklichkeit wird wegen der begrenzten Dimensionen der Lösungsmasse infolge von Strahlung u. dergl. ein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden, wie auch ausserdem durch das Rühren Wärme entwickelt werden. Bezeichnen wir mit t_0 diejenige Temperatur, der die Lösung zustreben würde, wenn kein Gefrieren stattfände (man bezeichnet sie passend als Konvergenztemperatur), so ergibt sich der Gang der Temperatur in dem Falle, dass keine Ausscheidung von festem Lösungsmittel sich vollzieht, aus der bekannten Gleichung von Newton

$$dt = k(t_0 - t)\,dz.$$

Auch um die physikalische Bedeutung von k brauchen wir uns nicht zu kümmern, bemerkt sei nur, dass diese Grösse um so kleiner

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **15**, 681 (1894).

wird, je grösser das Verhältniss von Wärmekapazität der Lösungsmasse zur Oberfläche ist.

Der wirkliche Gang der Temperatur beim Gefrieren einer begrenzten Menge Lösung ergibt sich durch Superposition der beiden Einwirkungen, es wird also

$$dt = [K(T_0 - t) + k(t_0 - t)]\,dz.$$

Die Endtemperatur t', die wir passend als die scheinbare Gefriertemperatur der Flüssigkeit bezeichnen können, ergibt sich aus

$$\frac{dt}{dz} = K(T_0 - t') + k(t_0 - t') = 0$$

zu

$$t' = T_0 - \frac{k}{K}(t' - t_0).$$

Die feste Einstellung des Thermometers liegt also nicht bei T_0, sondern bei der mehr oder weniger davon verschiedenen Temperatur t'; letztere nähert sich um so mehr der ersteren, je weniger die Konvergenztemperatur t_0 von der wahren Gefriertemperatur T_0 verschieden ist und je grösser K im Verhältnisse zu k ist; ein Zusammenfallen der scheinbaren mit der wahren Gefriertemperatur findet also nur statt, wenn entweder

$$t_0 = t'$$

oder

$$K = \infty$$

ist. Um richtige Werthe zu erhalten, muss man also entweder die Temperatur des Kühlbades so sorgfältig reguliren, dass die Konvergenztemperatur mit der Einstellung des Thermometers hinreichend nahe zusammenfällt, oder den Betrag der Korrektion $\frac{k}{K}(t' - t_0)$ durch besondere Versuche ermitteln[1]). — Zu bemerken ist noch, dass bei Elektrolyten der (natürlich auch von der Art der Eisausscheidung im höchsten Maasse abhängige) Werth von K meistens so gross ist, dass der Betrag der obigen Korrektion, ebenso wie es bei reinem Wasser der Fall ist, verschwindet; anders bei Nichtelektrolyten wie z. B. Rohrzucker, woselbst Raoult[2]) und Jones[3]) ganz fehlerhafte Werthe erhielten, die erst durch die an der Hand der obigen Theorie von Nernst und Abegg ausgeführten Versuche richtig gestellt wurden.

In neuerer Zeit sind sehr genaue Messungen an ganz verdünnten Lösungen ausgeführt worden von Hausrath[4]). Die Ungenauigkeiten, welche die Thermometereinstellung bei den anderen Methoden mit sich bringt, wurden durch Verwendung von Thermoelementen aus Eisen und Konstantan vermieden. Die Löthstellen derselben befanden sich in zwei aneinanderstossenden silbernen Halbcylindern, von denen der eine mit Wasser, der andere mit der Lösung gefüllt war. Durch diese

---

[1]) Vergl. darüber Abegg, Zeitschr. f. phys. Chemie **20,** 208 (1896). — Raoult, Zeitschr. f. phys. Chemie **27,** 617 (1898).

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **9,** 343 (1892).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **11,** 529; **12,** 623 (1893).

[4]) Dissertation. Göttingen 1901.

Differenzialmethode war der Einfluss von äusseren Störungen so gut wie vollständig eliminirt.

Es ist von Interesse die aus den neueren Bestimmungen abgeleiteten Werthe für die molekulare Depression bei Nichtelektrolyten zusammenzustellen. Es finden

Nernst und Abegg[1] . . .	1,86
Abegg[2]	1,85
Raoult[3]	1,85
Hausrath[4]	1,85

Die Berechnung nach der Formel von van't Hoff (vergl. Bd. I, S. 90) ergibt, wenn man für die Schmelzwärme des Eises den nach den neueren Versuchen wahrscheinlichsten Werth 80,3 einsetzt, für die molekulare Depression

$$E = \frac{R T^2}{w} = 1{,}85$$

also eine vorzügliche Uebereinstimmung.

Molekulargewichte von Flüssigkeiten. Zur Bestimmung der Molekulargewichte von Flüssigkeiten fehlt es zur Zeit noch an einem allgemein anwendbaren und theoretisch durchsichtigen Grundsatz, wie wir ihn für Gase und verdünnte Lösungen im Avogadro'schen Satz besitzen. Doch haben verschiedene neuere Arbeiten auf diesem Gebiet auch hierüber werthvolle Aufschlüsse gebracht.

Es ist naheliegend und auch vielfach versucht worden, die Dichte der Flüssigkeiten zu Schlüssen über deren Molekulargewicht zu verwenden. Die Uebertragung der Regel von Avogadro, dass gleiche Volumina bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleichviel Moleküle enthalten, entbehrt nicht nur jeder Begründung, sondern ist direkt unwahrscheinlich. Vielleicht wird der weitere Ausbau der Theorie von van der Waals zur Lösung dieser Frage führen; man kann wohl zur Zeit so viel mit einiger Sicherheit behaupten, dass diejenigen Substanzen, die den Forderungen der Theorie der übereinstimmenden Zustände (Bd. I, S. 50), wie z. B. die Halogenderivate des Benzols wenigstens im Grossen und Ganzen genügen, als stark komprimirte Gase oder als Flüssigkeit gleiche Molekulargrösse besitzen wie im Zustand verdünnten Gases oder verdünnter Lösung, und es liegt gewiss die Annahme nahe, dass, wenn eine Substanz sehr grosse Abweichungen von der Theorie der übereinstimmenden Zustände aufweist, dieselben durch eine Aenderung der Molekulargrösse bei der Kompression oder bei der Verflüssigung hervorgebracht seien. Es scheint, dass der Vergleich des Druckes und des Molekularvolumens des gesättigten Dampfes einer Substanz mit den Werthen, welche diese Grössen unter übereinstimmenden Umständen für Fluorbenzol annehmen, am vortheilhaftesten zur Entscheidung obiger Frage heranzuziehen sein wird, weniger der

---

[1] l. c.
[2] Zeitschr. f. phys. Chemie **20**, 231 (1896).
[3] Zeitschr. f. phys. Chemie **27**, 658 (1898).
[4] l. c.

des Molekularvolumens der Flüssigkeit, das vermuthlich durch eine Polymerisation der Moleküle nur sehr wenig geändert wird.

Eine Reihe wichtiger Kriterien sind von obigen Gesichtspunkten aus von Guye[1]) angegeben worden: 1. Die kritische Dichte muss, wie aus der Theorie der übereinstimmenden Zustände folgt, bei allen Substanzen der gleiche Bruchtheil der theoretischen Dichte im kritischen Zustand sein, d. h. desjenigen Werthes der Dichte, welcher sich aus der Annahme der Gasgesetze für den kritischen Druck und die kritische Temperatur berechnet. Die Erfahrung hat ergeben, dass bei den meisten Substanzen die kritische Dichte das 3,8fache der theoretischen ist; trifft dies nicht zu, sondern ist der Werth grösser, so schliesst man daraus auf eine Polymerisation im kritischen und a fortiori im flüssigen Zustand. — 2. Die Abweichungen von dem von Cailletet und Mathias aufgestellten Satz der geraden Mittellinie, welcher aussagt, dass das arithmetische Mittel aus den Dichten von Flüssigkeit und Dampf linear mit der Temperatur abnimmt, deuten ebenfalls auf Unregelmässigkeiten im Molekulargewicht hin. Eine sehr ausgesprochene Abweichung zeigt hier z. B. der Alkohol. — 3. Wenn die Verdampfungswärme mit zunehmender Temperatur ein Maximum erreicht, so ist die Flüssigkeit stärker polymerisirt als der gesättigte Dampf. — 4. Wenn die Dampfdruckkurve einer Flüssigkeit diejenige einer anderen Flüssigkeit schneidet, welche nach den obigen Kriterien im flüssigen Zustand nicht polymerisirt ist, so ist die erste als polymerisirt anzusehen.

Einen anderen Anhaltspunkt für die Molekulargewichte von Flüssigkeiten liefert die Despretz-Trouton'sche Regel[2]). Diese sagt aus, dass der Quotient aus der molekularen Verdampfungswärme und der vom absoluten Nullpunkt aus gerechneten Siedetemperatur eine Konstante ist, deren Werth etwa 20 beträgt. Es lässt sich, wie Bd. I, S. 179 gezeigt worden ist, auch theoretisch ableiten, dass die Regel mit grosser Annäherung gelten muss. In der folgenden Tabelle ist der Quotient $\frac{mq}{T}$ (m das Molekulargewicht im gasförmigen Zustand, q die Verdampfungswärme, T die absolute Siedetemperatur) für einige Substanzen angegeben:

	$\frac{mq}{T}$		$\frac{mq}{T}$
Benzol	20,85	Ameisensäure	12,8
Methylformiat	20,88	Essigsäure	14,7
Schwefelkohlenstoff	20,32	Alkohol	28,09
Salpetersäure	20,2	Wasser	26,1
Phosphortrichlorid	20,07		
Zinnchlorid	20,49		
Aethylenbromid	20,38		

[1]) Archives des Sciences Phys. et Nat. de Genève **31**, 38 (1894).
[2]) Trouton, Phil. Mag. (5) **18**, 54 (1884).

Die auf der linken Seite angeführten Substanzen haben sämmtlich den Werth 20—21 für den Trouton'schen Quotienten. Andere Werthe zeigen die Substanzen auf der rechten Seite. Ameisensäure und Essigsäure haben zu kleine Werthe. Berücksichtigt man, dass die Bestimmungen der Dampfdichte dieser Säuren einen abnorm hohen Werth ergeben haben, woraus eine Polymerisation im Dampfzustand folgt, so liegt es sehr nahe, den zu kleinen Werth des Trouton'schen Quotienten und also auch der Verdampfungswärme dadurch zu erklären, dass bei der Bildung der Doppelmolekeln im Dampfzustand Wärme verbraucht wird und die Verdampfungswärme um diesen Betrag zu klein ausfällt.

Der umgekehrte Fall tritt bei Wasser und Alkohol auf. Hier ist der Werth von $\frac{mq}{T}$ zu gross. Es weist dies darauf hin, dass in der Flüssigkeit Molekülkomplexe vorhanden sind, zu deren Spaltung bei der Verdampfung Wärmezuführung erforderlich ist. Um diesen Betrag wird die Verdampfungswärme zu gross ausfallen.

Ein zu kleiner Werth des Trouton'schen Koeffizienten deutet also auf Polymerisation des Dampfes, ein zu grosser auf Polymerisation der Flüssigkeit.

Die bisher am meisten verwendete und wohl auch aussichtsreichste Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte von Flüssigkeiten verdankt man Eötvös[1]), der zuerst die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten zu diesem Zweck verwendete. Er fand die merkwürdige Beziehung, dass die Aenderung der molekularen Oberflächenenergie einer Flüssigkeit mit der Temperatur eine konstante Grösse ist. Bezeichnet γ die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit, v ihr Molekularvolumen (Molekulargewicht mal spezifisches Volumen, d. h. den von einem Mol der Flüssigkeit eingenommenen Raum), so gilt die Beziehung

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = K (T - T_0)$$

worin T_0 eine von der kritischen nicht sehr verschiedene Temperatur und K eine von der Natur der Flüssigkeit unabhängige Konstante bedeutet. Diese Beziehung wurde später von Ramsay und Shields[2]) eingehend experimentell geprüft und ein guter Anschluss an die Beobachtungen dadurch erzielt, dass sie auf die Form

$$\gamma v^{\frac{2}{3}} = K (T - d)$$

gebracht wurde, worin die Temperatur T von der kritischen Temperatur abwärts zu zählen und d in der Regel nahe gleich 6 zu setzen ist; sie gilt jedoch nur genau, wenn T grösser als etwa 35° ist, erstreckt sich also nicht auf die nächste Nachbarschaft des kritischen Punktes. Man kann sich die Sache auch in folgender Weise vorstellen: Da $\sqrt[3]{v}$ der Radius von einem Mol der Flüssigkeit in Kugelgestalt ist, so ist $v^{\frac{2}{3}}$ ihrer Oberfläche und also $\gamma v^{\frac{2}{3}}$ der zur Bildung eines kugelförmigen

---

[1]) Wied. Ann. **27**, 453 (1886).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 433 (1893).

Mols der Flüssigkeit verbrauchten Arbeit proportional. Dadurch tritt die Analogie mit dem Avogadro'schen Satz mehr hervor: Diesen kann man ja auch so aussprechen, dass die zur Entstehung eines Mols unter konstantem Druck verbrauchte Arbeit für alle Gase in gleicher Weise sich mit der Temperatur ändert.

Der Werth von K ist, wenn γ in Dynen pro Centimenter ausdrückt wird, nach Ramsay und Shields im Mittel gleich 2,12. Wenn K nahe an diesem Werth liegt, so ist es unabhängig von der Temperatur, dann verhalten sich die Flüssigkeiten normal und sind als nicht polymerisirt anzusehen. Hat K einen kleineren Werth, so ist es auch meist mit der Temperatur veränderlich.

Einige Beispiele von Flüssigkeiten, die sich normal verhalten, sind:

Benzol	2,17	Methylformiat	2,04
Chlorbenzol	2,08	Aethylacetat	2,22
Tetrachlorkohlenstoff	2,11	Nitrobenzol	2,09
Aethyläther	2,17	Anilin	2,05
Schwefelkohlenstoff	2,02	Pyridin	2,23
Benzaldehyd	2,16	Phosphortrichlorid	2,10

Anomal verhalten sich:

Methylalkohol	0,9—1,04	Aceton	1,8
Aethylalkohol	1,08—1,35	Propionitril	1,5
Ameisensäure	0,9—0,99	Nitroäthan	1,7
Essigsäure	0,9—1,07	Wasser	0,9—1,2

Eine einwandfreie Theorie der Regel von Eötvös ist bisher noch nicht gegeben worden. Aus den bisherigen Resultaten ist wohl nur Folgendes mit Sicherheit zu schliessen: 1. Wenn eine Substanz im gasförmigen und flüssigen Zustand das gleiche Molekulargewicht besitzt, so beträgt K nahe an 2,12, wenn zur Berechnung der molekularen Oberflächenenergie dieser Werth des Molekulargewichtes benutzt wurde. 2. Man findet für K einen kleineren Werth als 2,12, wenn das Molekulargewicht im flüssigen Zustand grösser ist als im gasförmigen, allein es ist eine offene Frage, ob für K nicht auch das Molekulargewicht des Dampfes bestimmend ist. Dass letzteres der Fall ist, scheint aus dem Verhalten der Essigsäure hervorzugehen, bei welcher der Werth von K kleiner ist, andererseits aber nach dem Werthe der Verdampfungswärme für das Molekulargewicht im flüssigen Zustand ein kleinerer Werth anzunehmen ist als im gasförmigen Zustand.

Endlich liefern auch die Siedepunktsregelmässigkeiten gewisse Anhaltspunkte über die Grösse des Molekulargewichts von Flüssigkeiten (s. unten).

Alle erwähnten Methoden geben nur qualitative Anhaltspunkte dafür, ob das Molekulargewicht einer Flüssigkeit ein anderes ist als dasjenige des Dampfes. Den Grad der Polymerisation einwandfrei zu berechnen, ist bisher noch nicht gelungen. Dagegen ist es sehr beachtenswerth und als Stütze für die Anwendbarkeit der Methoden von hoher Bedeutung, dass alle qualitativ zu dem gleichen Resultat führen, nämlich dass die Mehrzahl der Flüssigkeiten, namentlich die Kohlen-

wasserstoffe, Aether und Ester, sich normal verhalten, während bei den Alkoholen und dem Wasser nach allen Methoden Anzeichen einer Polymerisation vorhanden sind.

Molekulargewichte fester Stoffe. Einen Weg, um die Molekulargewichte reiner fester Stoffe direkt zu bestimmen, kennt man nicht. — Hoffnungsvoller sieht die Sache für verdünnte feste Lösungen aus. Da dieselben in vieler Hinsicht sich den verdünnten flüssigen Lösungen vollkommen analog verhalten, ist auch die Uebertragbarkeit der Avogadro'schen Regel auf feste Lösungen nicht unwahrscheinlich. Bei isomorphen festen Körpern ist es wegen der Gleichheit der Krystallform nicht wohl denkbar, dass der eine Bestandtheil ein anderes Molekulargewicht besitzt als der andere, somit liefert die Untersuchung verdünnter fester Lösungen auch ein indirektes Mittel, um etwas über die Molekulargewichte einheitlicher fester Stoffe zu erfahren. Die experimentelle Untersuchung ist möglich durch Bestimmung des Theilungsverhältnisses zwischen einer festen und einer flüssigen Lösung. Die Anwendung der früher (Bd. I, S. 268) gegebenen Sätze führt dann unmittelbar zu einer Kenntniss des Molekularzustandes. Die hier auftretenden experimentellen Schwierigkeiten, die namentlich darin ihren Grund haben, dass wegen der ausserordentlichen Langsamkeit der Diffusion in festen Körpern die Einstellung des Gleichgewichtes sehr lang dauert, sind noch nicht überwunden. Aber zu einem beachtenswerthen Resultat haben doch alle diese Untersuchungen geführt, nämlich dazu, dass die Molekulargewichte in festen Lösungen entweder die gleichen sind wie im Gaszustand oder einfache Vielfache derselben[1]). Wenn auch eine Berechnung der Molekulargewichte wegen der erwähnten Unsicherheit nicht unbedingt zuverlässig ist, so kann dies allgemeine Resultat wohl als einigermaassen sicher deshalb angesehen werden, weil alle Untersuchungen in dieser Hinsicht das gleiche Ergebniss hatten.

Für die abnorm hohen Molekulargewichte, die man früher den festen Körpern zuzuschreiben geneigt war, besteht also kein Anhaltspunkt.

III.

Konstitution der Moleküle.

Valenzlehre. Während auf dem Gebiet der anorganischen Chemie die Unzulänglichkeit der Valenzlehre immer mehr hervortritt und dem entsprechend ihre Anwendung mehr eingeschränkt wird, erweist sie sich auf dem Gebiet der organischen Chemie immer noch als unentbehr-

---

[1]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chem. **9,** 137 (1892). — Küster, ibid. **13,** 445 (1894); **17,** 357 (1895). — Hoitsema, ibid. **17,** 1 (1895). — Würfel, Dissertation. Marburg 1896. — Muthmann und Kunze, Zeitschr. f. Krystallogr. **23,** 368 (1894). — Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chemie **24,** 705 (1897). — W. Müller, ibid. **31,** 354 (1899).

liche und unübertreffliche Führerin der Forschung. Daran haben auch abweichende Vorstellungen über das Wesen der Valenz oder über die Werthigkeit des Kohlenstoffs in einzelnen Fällen[1]) nichts zu ändern vermocht[2]).

Auf einem Gebiet jedoch haben die neueren experimentellen Arbeiten eine gewisse Reform der Anschauungen als nothwendig erwiesen, nämlich auf dem Gebiet der doppelten Bindung und dem damit eng zusammenhängenden Problem der Konstitution des Benzols.

Schon oft war früher bemerkt worden, dass der Ausdruck „doppelte Bindung" wie auch das Symbol dafür C = C dem thatsächlichen Verhalten wenig entsprechen und namentlich den charakteristischsten Eigenthümlichkeiten der doppelten Bindung, ihrer Unbeständigkeit und Additionsfähigkeit, durchaus nicht Rechnung tragen. Eine Weiterbildung der Anschauungen über die doppelte Bindung, welche zwar ein neues hypothetisches Element hinzubringt, aber geeignet ist, eine grosse Anzahl beobachteter Thatsachen zusammenzufassen, hat J. Thiele[3]) unternommen. Er denkt sich, dass beim Entstehen einer Doppelbindung nur eine theilweise Sättigung der beiden Valenzen eintritt. Den wichtigsten Stützpunkt für seine Anschauungen findet Thiele in dem Verhalten der sogenannten konjugirten Doppelbindungen. Wenn nämlich der Atomkomplex C = CH — CH = C ein Molekül Wasserstoff oder Brom addirt, so wird nicht die eine Doppelbindung gelöst etwa unter Entstehung der Gruppe CBr — CHBr — CH = C, sondern beide verschwinden und an ihrer Stelle tritt in der Mitte eine Doppelbindung auf; es ensteht also CBr — CH = CH — CBr.

Nach den bisherigen Anschauungen ist das nicht zu verstehen. Thiele nimmt nun an, dass beim Entstehen einer Doppelbindung die Affinität nicht vollständig verbraucht wird, sondern an jedem Atom noch ein „Affinitätsrest" oder eine „Partialvalenz" übrig bleibt. Die beiden benachbarten Partialvalenzen sättigen sich gegenseitig, während die äusseren ungesättigt bleiben und daher additionsfähig sind; es lässt sich dafür folgendes Symbol schreiben:

$$\underset{\vdots}{C} = CH \smile CH = \underset{\vdots}{C}$$

Der Addend lagert sich an die Kohlenstoffatome mit freien Partialvalenzen an, und so ist die Entstehung des Produktes BrC — CH = CH — CBr zu verstehen. In ähnlicher Weise erklären sich andere Additionserscheinungen, wie sie bei den Aldehyden, dem Chinon, dem Benzil u. s. w. beobachtet sind.

Eine schöne Anwendung finden diese Anschauungen auch auf das Benzolproblem. Von den zahlreichen für das Benzol vorgeschlagenen Formeln hat sich keine als ausreichend erwiesen. Die Formel von Kekulé

---

[1]) Z. B. Nef, Lieb. Ann. **298**, 202 (1896). — Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3150 (1900).

[2]) Vergl. A. Werner, Die theoretischen Bestrebungen auf organischem Gebiet, chemische Zeitschrift **1**, 1 (1901).

[3]) Lieb. Ann. **306**, 87 (1899).

```
       H
     /C\\
   HC    CH
   ||    |
   HC    CH
     \\C//
       H
```

entspricht zwar den Synthesen am besten, doch stimmt sie gar nicht mit dem sonstigen Verhalten des Benzols und seiner Derivate; denn eine Formel mit 3 Doppelbindungen kann nur einer unbeständigen und sehr zur Addition neigenden Verbindung zukommen. Die nach der Thiele'schen Auffassung modifizirte Kekulé'sche Formel würde durch das Symbol:

```
       H                                                              H
     //C\                                                           //C\\
   HC    CH                                                       HC    CH
   ||    |)    oder auch, wenn man alle Bindungen als             ||    ||
   HC    CH    gleichwerthig ansieht, durch folgendes:            HC    CH
     \\C//                                                          \\C//
       H                                                              H
```

darzustellen sein.

Da das Benzol nach dieser Formel 6 inaktive Bindungen enthält, so ist es eine gesättigte Verbindung.

Durch die vollkommene Symmetrie der Thiele'schen Formel verschwindet auch noch ein weiteres Bedenken gegen die Kekulé'sche Formel. Nach derselben müsste man nämlich erwarten, dass man, wenn in einem einfachen Substitutionsprodukt des Benzols, z. B. dem Phenol, ein dem Substituenten benachbartes Wasserstoffatom substituirt wird, zu 2 verschiedenen Produkten kommt, je nachdem der Substituent an dem doppelt oder dem einfach gebundenen Kohlenstoffatom sitzt, mit anderen Worten, dass es zwei verschiedene Orthosubstitutionsprodukte gäbe. Kekulé hat versucht, diese Schwierigkeit durch die Annahme des Oscillirens der Doppelbindung zu heben, doch liegt in dieser Hypothese viel Willkürliches und somit verdient eine symmetrische Formel entschieden den Vorzug.

Tautomerie. Unter Tautomerie versteht man die auffallende Erscheinung, dass eine Substanz sich so verhält, als ob ihr gleichzeitig zwei Strukturformeln zukämen. So reagirt die Blausäure in manchen Fällen der Formel $N \equiv C - H$ entsprechend als Nitril, in anderen aber nach der Formel $C = N - H$ als Isonitril. Von den Estern dagegen sind die beiden isomeren Reihen, die Nitrile und die Isonitrile bekannt. Aehnlich verhalten sich die Cyansäure, die Sulfocyansäure, die salpetrige Säure etc. Andere wichtige Beispiele der Tautomerie sind die Substanzen mit der Atomgruppe $CH = COH$, die in manchen Fällen dieser Formel, der „Enolformel", entsprechend reagiren, in anderen wieder nach der „Ketoformel" $CH_2 - CO$; z. B. der Acetessigester $CH_3 - COH = CH - CO_2 . C_2H_5$, der Succinylobernsteinsäureester u. s. w.

Ferner gehören hierher die von Hantzsch[1]) untersuchten Nitromethanderivate, die bald als echte Nitrokörper, bald als Isonitrokörper reagiren, und sehr viele andere stickstoffhaltige Substanzen wie Sulfoharnstoff, die Amidine u. s. w.

Zur Erklärung der Tautomerieerscheinungen hat man sich früher mit etwas unbestimmten Vorstellungen beholfen, wie dass das Wasserstoffatom labil sei und fortwährend seine Stelle wechselt[2]), oder dass je nach der Temperatur oder sonstigen Bedingungen die tautomere Substanz bald die eine, bald die andere der zwei fraglichen Verbindungen darstelle. In neuerer Zeit ist es gelungen, sich über das Wesen der tautomeren Verbindungen eine präcisere Vorstellung zu bilden. In vielen Fällen ist es sicher nachgewiesen und in den anderen sehr wahrscheinlich, dass die tautomeren Substanzen Gemenge der beiden Strukturisomeren sind, die im chemischen Gleichgewicht sich befinden[3]). Die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung ist gross, und so kommt es, dass bei einer Reaktion, bei welcher die eine Form verbraucht wird, infolge der Störung des Gleichgewichts sie sich stets von neuem aus der anderen bildet und also das Gemisch so reagirt, als bestände es nur aus der einen Form. Nach dieser Anschauung über Tautomerie ist es auch zu verstehen, weshalb, wie Knorr[4]) zuerst bemerkte, diese Erscheinung nur bei flüssigen Substanzen vorkommt, während man bei festen Körpern immer eine bestimmte Struktur annehmen muss.

Für die Richtigkeit der angeführten Auffassung ist in erster Linie entscheidend, dass man in vielen Fällen die Isomeren trennen und ihre gegenseitige Umwandlung verfolgen konnte. So gelang es Schiff[5]) die Scheidung der beiden Formen des Acetessigesters auszuführen; und in ähnlicher Weise konnten Claisen[6]) beim Tribenzoylmethan und verwandten Substanzen und W. Wislicenus[7]) beim Formylphenylessigester die Enolform und die Ketoform isoliren. Diese unterscheiden sich nicht nur durch ihren Schmelzpunkt, sondern auch durch ihr chemisches Verhalten, z. B. die sauren Eigenschaften der Enolform und die neutralen der Ketoform. Besonders charakteristisch sind die intensiven Färbungen der Enolform mit Eisenchlorid, welche Wislicenus ein Mittel lieferte, um den zeitlichen Verlauf der Umwandlung zu verfolgen und die Einstellung des Gleichgewichtes von beiden Seiten nachzuweisen. Bemerkenswerth ist noch, dass die Reaktionsgeschwindigkeit stark vom Lösungsmittel abhängt; ganz wie bei andern Reaktionen ist sie im Methylalkohol am grössten, dann folgen Aethylalkohol und Aether, endlich Chloroform und Benzol.

Sehr interessante Beobachtnngen über den Uebergang tautomerer Formen in einander hat Hantzsch[8]) am Nitrophenylmethan und ähnlichen Körpern gemacht und gezeigt, wie scharf sich hier die Ver-

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899).
[2]) Laar, Ber. d. d. chem. Ges. **18**, 648 (1885).
[3]) Küster, Zeitschr. phys. Chem. **18**, 161 (1895).
[4]) Lieb. Ann. **306**, 345 (1899).
[5]) Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 205, 601, 1304 (1898).
[6]) Lieb. Ann. **291**, 25 (1896).
[7]) Lieb. Ann. **291**, 147, (1896).
[8]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 575 (1899).

wandlung verfolgen lässt durch Prüfung der elektrischen Leitfähigkeit. Dieselben reagiren einmal als echte Nitrokörper, ein anderes Mal als Isonitrokörper:

$C_6H_5 - CH_2 - NO_2$	$C_6H_5 - CH - NO - OH$
Echtes Phenylnitromethan. Neutral. In freiem Zustand stabil, geht in alkalischer Lösung in die zweite Form über.	Isonitrophenylmethan. Sauer. In freiem Zustand instabil, als Salz stabil.

Der Uebergang der zweiten sauren Substanz in die erste neutrale gibt sich durch Abnahme der Leitfähigkeit zu erkennen, die schliesslich vollkommen verschwindet. Die umgekehrte Verwandlung findet statt, wenn man die erste Form in Alkali löst. Es tritt dann ebenfalls eine allmähliche Abnahme der Leitfähigkeit ein, die ihren Grund darin hat, dass aus dem freien Alkali und dem neutralen Phenylnitromethan das Alkalisalz des Isonitrophenylmethans entsteht, also an Stelle des Hydroxylions das viel langsamer wandernde Ion dieser Säure tritt. Im Gegensatz zur Salzbildung bei eigentlichen Säuren geht hier die Neutralisation in messbarer Zeit vor sich, die eben zur Umwandlung der neutralen Substanz in die Säure erforderlich ist. Hantzsch bezeichnet derartige Verbindungen, die zunächst keine Säuren sind, passend als „Pseudosäuren". Dieselben sind ausserdem ausgezeichnet durch einen grossen und mit steigender Temperatur wachsenden Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, sowie durch abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissociationskonstanten, unter Umständen auch durch deutliche Farbenänderungen bei wechselnder Temperatur.

Nach diesen Untersuchungen kann man wohl allgemein annehmen, dass die Tautomerie nichts anderes ist als eine Art der Isomerie, bei der die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umwandlung sehr gross ist [1]).

Stereochemie. Die wichtigste Grundlage der Stereochemie bildet die Annahme, dass alle vier Valenzen des Kohlenstoffs gleichwerthig sind. Wenn man auch in der Thatsache, dass es nur ein einziges Monosubstitutionsprodukt des Methans gibt, einen indirekten Beweis dafür schon lange besitzt, so ist es doch von Wichtigkeit, dass es L. Henry [2]) durch eine systematische Untersuchung gelungen ist, einen direkten Beweis für diese Annahme zu erbringen. Der Weg, den dieser Forscher einschlug war im Wesentlichen folgender: Angenommen die vier Valenzen des Kohlenstoffs oder zwei davon wären verschieden, so müsste sich dies darin zeigen, dass je nachdem das eine oder andere Wasserstoffatom des Methans substituirt wird, ein verschiedenes Produkt entsteht. Wir stellen die Formel des Methans durch $CH_I H_{II} H_{III} H_{IV}$ dar, wobei die römischen Indices an den H andeuten, dass diese in verschiedener Weise an den Kohlenstoff gebunden sind, und ersetzen zunächst ein H durch das einwerthige Radikal A; dies möge die Stelle von H_I einnehmen, so dass $CAH_{II} H_{III} H_{IV}$ entsteht. Wir ersetzen nun A_I durch ein zweites ebenfalls einwerthiges Radikal B, d. h. wir stellen die Verbindung $CBH_{II} H_{III} H_{IV}$ her und führen in diese wieder A ein, das dann die Stelle von H_{II} einnehmen soll, wodurch wir $CBAH_{III} H_{IV}$ erhalten.

---

[1]) Eine ausführliche Zusammenstellung der Anschauungen über Tautomerie und des experimentellen Materials gibt Rabe, Lieb. Ann. **313,** 129 (1900).

[2]) Bull. Acad. Belg. (3) **12,** Nr. 12 (1886); **15,** 333 (1888).

Schliesslich wird das Radikal B wieder durch Wasserstoff ersetzt, so dass $CH_IAH_{III}H_{IV}$ entsteht. Sind die Valenzen I und II von einander verschieden, so müssen auch die Eigenschaften von $CAH_{II}H_{III}H_{IV}$ und $CH_IAH_{III}H_{IV}$ verschieden sein. Man kann in ähnlicher Weise auch das dritte und vierte Wasserstoffatom substituiren. Alle vier auf diesem Wege erhaltenen Nitromethane erwiesen sich als identisch, woraus die Gleichwerthigkeit der vier Valenzen des Kohlenstoffs folgt. —

Eine Art der geometrischen Isomerie, welche der bei der Fumar- und Maleïnsäure beobachteten sehr ähnlich ist, findet man bei vielen ringförmigen Verbindungen. Betrachten wir etwa den einfachsten Kohlenstoffring, das Trimethylen $\overset{CH_2}{\diagup\diagdown}_{CH_2-CH_2}$, und stellen uns die räumliche Anordnung desselben vor, so sehen wir sofort, dass hier beim Eintritt von zwei Substituenten an verschiedenen Kohlenstoffatomen geometrische Isomerie möglich sein muss, je nachdem die beiden in der „Cisstellung“, auf der gleichen Seite der Ebene des Ringes oder in der „Transstellung“ auf zwei verschiedenen Seiten eintreten. In letzterem Falle sind aber auch wieder zwei Isomere möglich, die nicht deckbare Spiegelbilder sind, so dass wir im Ganzen zu drei Isomeren kommen, die durch folgende Modelle veranschaulicht werden können.

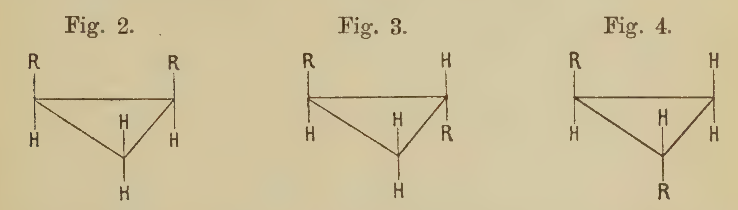


Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.

In der That hat man z. B. zwei verschiedene Trimethylendicarbonsäuren[1]), deren eine wahrscheinlich in entgegengesetzt optisch aktive Komponenten spaltbar ist, erhalten.

Bei den Derivaten mehrgliederiger Ringe sind ebenfalls Fälle von geometrischer Isomerie bekannt; besonders reichhaltiges und die Theorie bestätigendes Material liefern die Untersuchungen v. Baeyer's[2]) über die hydrirten Phtalsäuren. Während bei den einfach substituirten Derivaten des Hexamethylens kein Fall von Isomerie bekannt ist, kennen wir zwei Hexahydroterephtalsäuren, entsprechend den Formeln

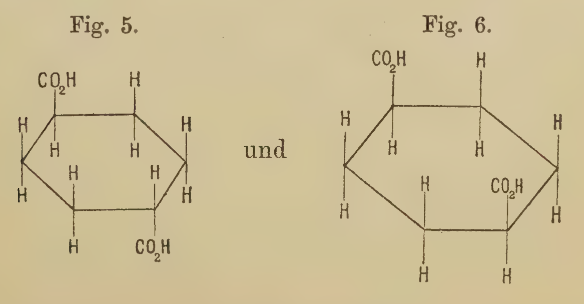


Fig. 5. Fig. 6.

---

[1]) Buchner, Ber. d. d. Ges. **23**, 702 (1890).
[2]) Lieb. Ann. **245**, 103 (1888); **251**, 258 (1889); **258**, 1, 145 (1890).

Die erste ist das Analogon zur Fumarsäure, die zweite zur Maleïnsäure.

Stereochemie des Stickstoffs. Neben der Stereochemie des Kohlenstoffs beginnt sich in neuerer Zeit auch die Stereochemie des Stickstoffs zu entwickeln und hat bereits sehr beachtenswerthe Erfolge aufzuweisen.

Wenn man im Chlorammonium drei Wasserstoffatome durch Methyl und eines durch Isobutyl ersetzt, so erhält man nach Le Bel[1]) zwei Isomere. Ersetzt man sämmtliche Wasserstoffe durch verschiedene Radikale, so erhält man eine Verbindung, die sich in optisch aktive Komponenten spalten lässt, deren Zahl wahrscheinlich vier beträgt. Die von Le Bel[2]) dargestellte Verbindung war das Isobutylpropyläthylmethylammoniumchlorid:

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C_4H_9\text{—}NCl\text{—}C_2H_5 \\ | \\ C_3H_7 \end{array}$$

Ein mit den Thatsachen gut übereinstimmendes Bild erhält man, wenn man mit van't Hoff[3]) sich das Stickstoffatom in die Mitte eines Würfels gelegt und die fünf gebundenen Gruppen in fünf Ecken desselben angeordnet denkt. Da diese Art der Isomerie bisher nur sehr wenig untersucht und ihre Existenz noch fraglich ist, soll hierauf nicht näher eingegangen werden.

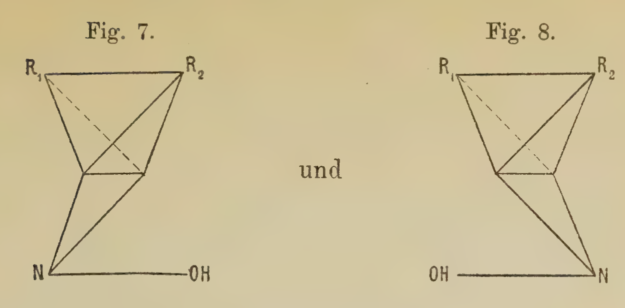
Viel genauer bekannt ist die geometrische Isomerie des dreiwerthigen Stickstoffs, die den Erscheinungen beim doppelt gebundenen Kohlenstoff entspricht. Der zuerst beobachtete und wichtigste hierher gehörige Fall sind die Oxime, welche bekanntlich die Gruppe

$$C = NOH$$

enthalten. Die Beobachtung der Isomeriefälle und ihre geometrische Deutung verdankt man Hantzsch und Werner[4]). Später sind dann ähnliche Fälle von Isomerie in grosser Anzahl bei anderen Oximen sowie bei den Hydrazonen und Karbaziden beobachtet worden[5]). Da der dreiwerthige Stickstoff häufig die Gruppe CH vertritt, kann man annehmen, dass seine Valenzen die gleiche Richtung haben wie die der Gruppe CH. Das Stickstoffatom wird man sich dann in die eine Ecke des Tetraëders verlegt denken und so für die Konfiguration eines Oxims folgende Formeln erhalten:

---

[1]) Compt. rend. **110,** 144.
[2]) Compt. rend. **112,** 724.
[3]) Ansichten über organische Chemie 80 (1878).
[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 1 (1890).
[5]) Goldschmidt, Ber. d. d. chem. Ges. **23,** 2163 (1890); **24,** 2547 (1891); **25,** 2573 (1892). — Hantzsch, Ber. d. d. chem. Ges. **25,** 1904 (1892).



was wir auch schematisch durch die Formeln

$$\begin{array}{c} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ N - OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} R_1 - C - R_2 \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

darstellen können.

Wenn $R_1 = R_2$, werden wir natürlich nur ein Isomeres beobachten. In der That kennt man auch bei dem einfachsten Oxim, dem Formaldoxim $CH_2 = NOH$, bei dem $R_1 = R_2 = H$ ist, nur ein Isomeres. Sein nächstes Homologes dagegen, das Acetaldoxim $\begin{smallmatrix} H \\ CH_3 \end{smallmatrix}\!>\!C = NOH$, ist in zwei Formen bekannt. Diese unterscheiden sich nicht nur durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften, sondern auch dadurch, dass die eine leicht, die andere schwer Wasser abspaltet und in das Nitril $CH_3 - C \equiv N$ übergeht. Es liegt daher die Annahme nahe, dem ersteren die Formel zuzuschreiben, in dem die Hydroxylgruppe und das Wasserstoffatom einander benachbart sind (Synaldoxim), dem zweiten die Formel, in dem beide Gruppen von einander entfernt sind (Antialdoxim):

$$\begin{array}{c} CH_3 - C - H \\ \| \\ NOH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_3 - CH \\ \| \\ HO - N \end{array}$$

Synaldoxim spaltet leicht Wasser ab. — Antialdoxim spaltet schwierig Wasser ab.

Wenn die Oximgruppe mehrmals im Molekül auftritt, so hat man natürlich mehr Isomere zu erwarten. Die drei Benzildioxime entsprechen folgenden Formeln:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-C-C_6H_5 \\ \| \quad \| \\ HO-N \quad N-OH \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C\text{——}C-C_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ HO-N \quad HO\text{-}N \end{array} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C\text{———}C-C_6H_5 \\ \| \qquad \| \\ N\text{-}OH \quad HO\text{-}N \end{array}$$

Konstitution anorganischer Verbindungen. A. Werner[1]) hat für die Konstitution anorganischer Verbindungen theoretische Vorstellungen entwickelt, die von viel allgemeinerer Brauchbarkeit sind als die bisherigen hauptsächlich den Kohlenstoffverbindungen angepassten Formeln und Anschauungen. Sie haben vor diesen den grossen Vortheil, auch die Molekülverbindungen, die nicht in die engere Valenzlehre

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **3**, 267 (1893); **8**, 153, 189 (1895); **9**, 382 (1895); **14**, 21, 28 (1897).

passen, zu umfassen, und haben sich namentlich auf dem komplizirten Gebiet der Metallammoniakverbindungen und ähnlicher Stoffe für die Systematik als ausserordentlich werthvoll erwiesen.

Den Ausgangspunkt dazu bilden folgende Beobachtungen. Von den Metallammoniakverbindungen der dreiwerthigen Metalle Kobalt, Chrom, Rhodium kennen wir vier Reihen mit je 3, 4, 5 und 6 Molekülen Ammoniak. Betrachten wir z. B. die Chloride, so haben wir als das ammoniakreichste Glied die Luteosalze $Me(NH_3)_6Cl_3$, worin Me eines der erwähnten Metalle ist. In der Lösung dieses Salzes sind wie bei anderen Metallchloriden die Chloratome als Ionen abdissociirt, wie sich aus der Leitfähigkeit und auch aus dem chemischen Verhalten, z. B. der sofortigen Reaktion mit Silbernitrat, der Zersetzbarkeit durch Schwefelsäure unter Abspaltung von Salzsäure u. s. w. ergibt. Wenn diese Verbindung ein Molekül Ammoniak verliert und in das Purpureosalz $Me(NH_3)_5Cl_3$ übergeht, so tritt die merkwürdige Erscheinung auf, dass eines von den Chloratomen nicht mehr als Ion abspaltbar ist. Man kann dies symbolisch durch die Formel

$$\begin{pmatrix} Me(NH_3)_5 \\ Cl \end{pmatrix} Cl_2$$

bezeichnen, womit ausgedrückt werden soll, dass der innerhalb der Klammer stehende Komplex bei der Auflösung sich nicht dissociirt. Geht man nun zu den nächsten Gliedern über, so findet man, dass immer, wenn die Verbindung um ein Ammoniakmolekül ärmer geworden ist, ein Chloratom aufhört als Ion zu fungiren. Man kommt so zu folgender Reihe:

$$\underset{\text{Luteosalze.}}{\begin{pmatrix} Me(NH_3)_6 \end{pmatrix} Cl_3} \quad \underset{\text{Purpureosalze.}}{\begin{pmatrix} Me(NH_3)_5 \\ Cl \end{pmatrix} Cl_2} \quad \underset{\text{Praseosalze.}}{\begin{pmatrix} Me(NH_3)_4 \\ Cl_2 \end{pmatrix} Cl} \quad \underset{\text{Hexaminsalze.}}{\begin{pmatrix} Me(NH_3)_3 \\ Cl_3 \end{pmatrix}}$$

Das letzte Glied der Reihe ist nicht dissociirt.

Die Reihe der Kationen dieser Salze ist

$$\overset{+++}{Me(NH_3)_6} \qquad \overset{++}{Me{}^{(NH_3)_5}_{Cl}} \qquad \overset{+}{Me{}^{(NH_3)_4}_{Cl_2}}$$

Es sind also hier die neutralen Ammoniakmoleküle durch einwerthige Anionen ersetzt worden, wobei dann natürlich die negative Ladung des Anions gegen eine positive des Komplexes sich ausgleicht, so dass für jedes eintretende Chloratom der Komplex eine Ladung verliert und schliesslich elektrisch neutral wird. Führt man in das neutrale Hexaminsalz noch ein Anion an Stelle eines Ammoniakmoleküls ein, so erhält man auch ein Anion

$$\overset{-}{Me{}^{(NH_3)_2}_{(NO_2)_4}}$$

das z. B. ein Kaliumsalz bildet.

Sehr schön zeigen sich diese Verhältnisse bei den von Werner[1])

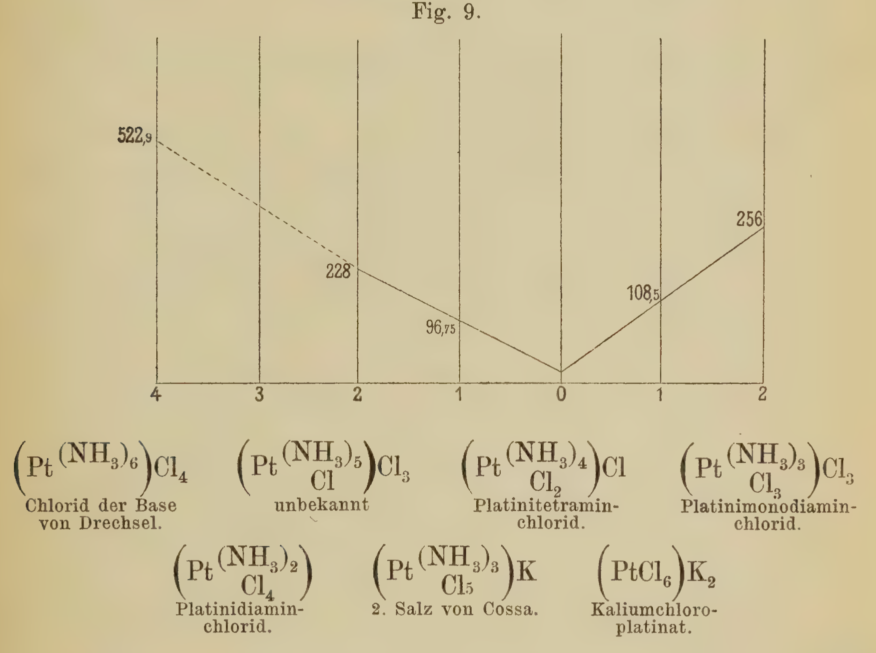
[1]) Zeitschr. anorg. Chemie **3**, 267 (1893); **8**, 153 (1895). — Werner und Miolati, Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 35 (1893).

untersuchten Platinammoniakverbindungen. Man erhält hier folgende Reihe von Radikalen:

$$\overset{++++}{Pt(NH_3)_6}\quad \overset{+++}{Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_5}{Cl}}\quad \overset{++}{Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_4}{Cl_2}}\quad \overset{+}{Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_3}{Cl_3}}\quad Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{Cl_4}\quad \overset{-}{Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3}{Cl_5}}\quad \overset{--}{PtCl_6}$$

Das ursprünglich vierfach positiv geladene Platinammoniakion verliert durch Substitution eines Chlorions seine positive Ladung, wird elektrisch neutral und schliesslich sogar negativ. Die folgende Kurvenzeichnung gibt die beobachteten molekularen Leitfähigkeiten der Chloride bezw. Kaliumsalze obiger Radikale

Fig. 9.



Aehnlich entstehen durch Substitution von Chlorionen in Verbindungen des zweiwerthigen Platins der Reihe nach die Salze:

$$\left(Pt(NH_3)_4\right)Cl_2\quad \left(Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_3}{Cl}\right)Cl\quad \left(Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_2}{Cl_2}\right)\quad \left(Pt\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3}{Cl_3}\right)K\quad \left(PtCl_4\right)K_2$$

Die Stelle des Ammoniaks in den angeführten Beispielen kann auch durch andere neutrale Atomgruppen, namentlich durch Wasser vertreten werden. So kennen wir die

Roseoverbindungen $\left(Me\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_5}{H_2O}\right)Cl_3$ und die Tetraminroseoverbindungen $\left(Me\genfrac{}{}{0pt}{}{(NH_3)_4}{(H_2O)_2}\right)Cl_3$. In diesen ist das Radikal dreiwerthig geblieben, weil der Substituent neutral war. Führt man 6 Wassermoleküle ein, so gelangt man zu den Hexahydraten und es ist dies in der That diejenige Verbindungsform, die bei den Schwermetallsalzen am häufigsten vorkommt. Wenn ein Hydrat mehr als 6 Wasser enthält, wie z. B. die

Vitriole, so hat man dies nach Werner so zu erklären, dass auch das Anion Wasser bindet.

Einen interessanten Fall einer „Hydratisomerie" haben Werner und Gubser[1]) in den Chromichloriden gefunden. Es ist schon längst bekannt, dass diese wie auch die anderen Chromisalze in zwei Modifikationen, einer grünen und einer violetten, existiren. Die festen Salze haben beide die Zusammensetzung $CrCl_3 . 6H_2O$. In Lösung geht die grüne Form in die violette über, wobei die Leitfähigkeit etwa auf das Dreifache steigt. In der violetten Lösung sind die drei Chloratome als Ionen vorhanden, es hat die Konstitution $(Cr(H_2O)_6)Cl_3$; in der grünen Lösung ist nur ein Chloratom als Ion vorhanden, seine Konstitution ist $\left(Cr{}^{(H_2O)_4}_{Cl_2}\right)Cl + 2H_2O$. Dass hier wirklich zwei Wassermoleküle anders gebunden sind als die übrigen, geht auch daraus hervor, dass das grüne Salz in das Tetrahydrat übergehen kann, ohne eine von seinen charakteristischen Eigenschaften zu verlieren.

Man sieht aus diesen Beispielen, dass ein negatives Atom auf zwei verschiedene Weisen gebunden sein kann: einmal so, dass es sich leicht als Ion abspaltet, ein anderes Mal so, dass es mit dem Metallatom zusammen ein Radikal bildet; der letztere Fall tritt ein, wenn es die Stelle von Ammoniak oder Wasser einnimmt. Werner stellt sich dies so vor, dass im letzteren Falle die Radikale direkt an das Metallatom gebunden sind, sich also in der „inneren Sphäre" befinden. Ionen, welche andere Molekülgattungen in dieser Weise addirt haben, nennt man „komplexe Ionen". — Die Zahl der direkt gebundenen Radikale ist eine für das betreffende Metall charakteristische Konstante, die „Koordinationszahl"; sie ist von der Valenz zu unterscheiden.

In einer sehr bemerkenswerthen Arbeit von Abegg und Bodländer[2]) wird gezeigt, wie die Affinität der Elemente zur Elektrizität insbesondere auch für die Bildung komplexer Verbindungen massgebend ist; je weniger fest ein Ion seine elektrische Ladung hält, um so leichter vermag es im allgemeinen „Molekülverbindungen" zu bilden. Einer exakten Durchführung des Gedankens steht allerdings der Umstand im Wege, dass die „Elektroaffinität" einer sicheren Bestimmung noch nicht zugänglich ist.

IV.

Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften.

Molekularrefraktion. Je genauer die Messungen und je grösser das Beobachtungsmaterial auf dem Gebiete der Molekularrefraction werden, um so deutlicher stellt es sich heraus, dass die rein additiven Beziehungen nur annähernde Geltung haben. Beim Sauerstoff hatten

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 1579 (1901).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie, **20,** 453 (1899).

schon die älteren Untersuchungen die Nothwendigkeit ergeben, für den Hydroxylsauerstoff, den Aethersauerstoff und den Carbonylsauerstoff verschiedene Refraktionsäquivalente anzunehmen; neuere Untersuchungen von Nasini und Carrara[1]) haben jedoch gezeigt, dass man auch hiermit nicht ausreicht, sondern dem Sauerstoff in heterocyklischen Verbindungen, wie dem Furan

```
CH = CH\
|        O
CH = CH/
```

und seinen Derivaten, einen wesentlich kleineren Werth als in seinen anderen Verbindungen zuschreiben muss; Aehnliches gilt für den Schwefel im Thiophen.

Beim Stickstoff ist die Mannigfaltigkeit der Bindungsart und deren Einfluss auf die Refraktion so gross, dass sich ein Werth für die Molekularrefraktion desselben überhaupt nicht angeben lässt, wie sich aus den über eine sehr grosse Anzahl von Substanzen ausgedehnten Untersuchungen von Brühl[2]) ergeben hat. Man kann nur für einzelne begrenzte Körperklassen Konstanten der Refraktion aufstellen. Wie ausserordentlich gross hier der Einfluss der Konstitution ist, geht aus folgenden der Tabelle von Brühl entnommenen Daten hervor:

	Atomrefraktion für die rothe H-Linie
Stickstoff in primären aliphatischen Aminen	2,31
„ „ secundären „ „	2,60
„ „ tertiären „ „	2,92
NO-Gruppe in Alkylnitriten	5,86
„ „ Dialkylnitrosaminen	5,33
NO_2-Gruppe in Alkylnitraten	7,55
„ „ aliphatischen Nitrokörpern	6,65
„ „ Alkylnitraminen	7,47

Diese starke konstitutive Veränderlichkeit, die beim Stickstoff am deutlichsten hervortritt, bildet ein sehr werthvolles Mittel zur Identifizirung und Bestimmung der Konstitution vieler Verbindungen, doch muss man dabei immer im Auge behalten, dass es sich nur um Analogieschlüsse handelt, die um so unsicherer werden, je ferner die untersuchte Substanz den Stoffen steht, aus deren Refraktion die verwendeten Daten abgeleitet sind.

Unter Molekulardispersion versteht man nach Brühl die Differenz der Werthe der Molekularrefraktion für die rothe und die blaue Wasserstofflinie, also den Ausdruck

$$\left(\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2}\right) \frac{M}{d}$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **17**, 537 (1885).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **16**, 193, 126, 497, 512 (1894); **22**, 373 (1897); **25**, 577 (1898).

Soweit es das vorliegende Beobachtungsmaterial übersehen lässt, kann man in vielen Fällen die Molekulardispersionen aus der Summe der Atomdispersionen berechnen; doch scheinen sich hier noch viel häufiger und viel ausgesprochener konstitutive Einflüsse geltend zu machen als bei der Molekularrefraktion. Ein Vergleich der Atomrefraktionen und Dispersionen zeigt, dass ein einfacher Zusammenhang zwischen Zerstreuung und Brechung nicht besteht. Die Atomrefraktion des Kohlenstoffs ist etwa doppelt so gross wie die des Wasserstoffs, während die Atomdispersionen ungefähr gleich sind. Die Atomrefraktion des Broms ist ungefähr anderthalb mal so gross als die des Chlors, die Atomdispersion aber beträgt das Doppelte; das Jodatom bricht zweimal so stark als das Chloratom, es zerstreut aber viermal stärker u. s. w. Von Interesse ist, dass der Einfluss der mehrfachen Bindungen der Atome im Molekül bei der Dispersion noch deutlicher zu Tage tritt als bei der Refraktion.

Wichtig ist die Bemerkung[1]), dass die aus dem Verhalten von Verbindungen berechneten Atomrefraktionen des Wasserstoffs und Chlors mit den Werthen übereinstimmen, die sich aus dem Brechungsvermögen dieser Gase im freien Zustande ableiten; erstere betragen für Natriumlicht 1,05 und 6,00, für letztere fand man 1,05 und 5,78. Die Atomrefraktion des freien Sauerstoffs hingegen beträgt 2,05 und liegt also erheblich über dem für Hydroxylsauerstoff gültigen Werth (1,52).

Der Versuch, die Molekularrefraktion einer gasförmigen Verbindung aus der Summe der Molekular- bezw. Atomrefraktion der Komponenten zu berechnen, liefert bei Anwendung der Lorentz'schen Formel folgendes Resultat:

Substanz	Molekularrefraktion	
	beob.	berechnet aus
Chlorwasserstoff	6,70	H + Cl = 6,83
Chlorkohlenoxyd	13,32	CO + 2 Cl = 16,59
Cyanwasserstoff	6,63	H + CN = 7,21
Wasser	3,82	2 H + O = 4,14
Ammoniak	5,63	3 H + N = 5,36
Kohlensäure	6,71	CO + O = 7,08
Chloräthyl	16,35	HCl + C_2H_5 = 17,49
Stickoxyd	4,46	N + O = 4,25
Stickoxydul	7,58	2 N + O = 6,45

Für die Refraktionswerthe der Komponenten sind als Mittelwerthe der direkten Messungen, welche von Dulong, Mascart, Lamin u. A. an den freien Gasen angestellt sind, folgende Zahlen zur Berechnung verwendet:

H	O	N	Cl	CO	CN	C_3H_4
1,05	2,05	2,20	5,78	5,03	6,16	10,66

[1]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 1 (1891).
[2]) Brühl, Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 140 (1891).

Die Abweichungen, die man zwischen Rechnung und Versuch findet, sind wohl weniger auf Beobachtungsfehler als vielmehr darauf zurückzuführen, dass eben die Molekularrefraktion keine streng additive Eigenschaft ist, sondern dass konstitutive Einflüsse sich geltend machen. So kommt dem Sauerstoff im freien Zustande unzweifelhaft eine andere Atomrefraktion zu als in den Kohlenstoffverbindungen, und auch hier besteht ja bekanntlich ein Unterschied, je nachdem dieses Element durch seine beiden Valenzen mit einem einzigen oder mit zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen verkettet ist.

Dielektrizitätskonstante. Die elektrostatische Anziehung geladener Körper hängt von der Natur des Mediums ab, in welchem sie sich befinden, und zwar ist sie in irgend einem mit Substanz erfüllten Raum immer kleiner als im Vacuum. Beträgt die Anziehungskraft im leeren Raum K, in dem Medium $\frac{K}{D}$, so nennt man D die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums. Die Elektrostatik lehrt, dass die Wechselwirkung zweier auf konstanter Potentialdifferenz erhaltener Körper der Dielektrizitätskonstante des Mediums direkt proportional ist. Darauf gründet sich eine Methode zur Messung der Dielektrizitätskonstanten: Man misst den Ausschlag der Nadel eines Quadrantelektrometers einmal, während sie sich in Luft, dann, während sie sich in dem betreffenden Medium befindet.

Eine zweite sehr viel benützte Methode beruht auf dem Satze der Elektrostatik, dass die Kapazitäten von zwei gleichen Kondensatoren mit verschiedenen Medien zwischen den Platten sich wie die Dielektrizitätskonstanten dieser Medien verhalten. Zur Vergleichung der Kondensatoren benützt man am besten eine Anordnung, die der zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von Elektrolyten mit Wechselstrom verwendeten ähnlich ist. Man bringt die Kondensatoren in die Zweige der Brücke und benutzt als Nullinstrument ein Telephon; die Hauptstörung, welche mangelhafte Isolation der zu untersuchenden Substanzen veranlasste, liess sich durch Benutzung variabeler, in Nebenschluss zu den zu vergleichenden Kondensatoren gelegter Widerstände so weit eliminiren, dass die Methode auch die Untersuchung schwach leitender Flüssigkeiten gestattet und daher in der Ausführung einfacher und genauer als die Elektrometermethode wurde [1]. — Die Methode ist auch zur Messung der Dielektrizitätskonstanten von Gasen sehr gut verwendbar [2].

Eine dritte von Drude [3] ausgebildete Methode beruht auf dem aus der Theorie der elektrischen Schwingungen abgeleiteten Satz, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit elektrischer Wellen in Drähten der Quadratwurzel aus der Dielektrizitätskonstante des umgebenden Isolators umgekehrt proportional ist. Man erzeugt stehende elektrische Wellen und misst ihre Länge, die der Fortpflanzungsgeschwindigkeit direkt proportional ist.

---

[1] Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie **14,** 622 (1893).
[2] K. Bädeker, Zeitschr. f. phys. Chemie **36,** 305 (1901).
[3] Zeitschr. f. phys. Chemie **23,** 267 (1897).

In der folgenden Tabelle sind die Dielektrizitätskonstanten verschiedener Flüssigkeiten bei 18° angegeben:

Benzol	2,29	Chloroform	5,2
Xylol	2,35	Aethylenchlorid	11
Schwefelkohlenstoff	2,58	Aethylenbromid	4,8
Aether	4,35	Aethylacetat	6,3
Anilin	7,28	Orthonitrotoluol	28
———		Nitrobenzol	36
Methylalkohol	32	———	
Aethylalkohol	26,1	Wasser	80
Propylalkohol	22	Wasserstoffperoxyd	92,8
Isobutylalkohol	19	Ameisensäure	62
Amylalkohol	16	Essigsäure	10,3
———		Cyanwasserstoff	95

Man sieht aus den Zahlen sofort, dass die Dielektrizitätskonstante sehr mit der Natur der Substanzen veränderlich und daher in hohem Maasse zur Charakterisirung geeignet ist.

Die Methode von Drude liefert auch ein Mittel, um die elektrische Absorption zu erkennen. Es zeigte sich, dass diese eine vorwiegend konstitutive Eigenschaft ist, indem sie z. B. bei Alkoholen vorhanden ist, nicht aber bei den isomeren Aethern. Drude hat gezeigt, dass sie fast immer dann auftritt, wenn die Substanzen eine Hydroxylgruppe enthalten. Die Prüfung einer Substanz auf anomale Absorption kann also auch werthvolle Anhaltspunkte über die Konstitution geben; insbesondere bei tautomeren Körpern ist sie von Drude zur Bestätigung der Konstitutionsformel und zur Untersuchung der bei Aenderung der Temperatur vor sich gehenden Umlagerungen mit Erfolg verwendet worden[1]).

Verbrennungswärme. Unter der Verbrennungswärme eines Stoffes versteht man die Wärmemenge, welche bei der vollständigen Verbrennung von 1 Mol desselben entwickelt wird; sie ist ein wenig verschieden, je nachdem die Verbrennung bei konstantem Druck oder bei konstantem Volumen sich vollzieht, und zwar ist die erste Grösse kleiner um den Wärmewerth der bei der Verbrennung geleisteten äusseren Arbeit; doch beträgt bei den Kohlenwasserstoffen z. B. dieser Unterschied gewöhnlich weniger als 0,5 % des Gesammtwerthes. — Die Messung von Verbrennungswärmen geschieht jetzt fast ausschliesslich mit der von Berthelot konstruirten kalorimetrischen Bombe, in welcher die Substanz in Sauerstoff von etwa 20 Atmosphären verbrannt wird; die Bombe steht in einem Kalorimeter, das die entwickelte Wärme aufnimmt.

Am eingehendsten sind in dieser Hinsicht bisher die Kohlenwasserstoffe untersucht; theoretisch lässt sich mit J. Thomsen[2]) über ihre Verbrennungswärme folgendes vorhersagen: den Vorgang der Verbrennung können wir uns in zwei Phasen zerlegt denken: 1. Spaltung des Moleküls in die einzelnen Atome, 2. Verbindung der einzelnen

[1]) Drude, l. c. und Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 940 (1897).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **1**, 369 (1887).

Atome mit Sauerstoff. Die Wärmemenge, die bei der Verbrennung eines Kohlenwasserstoffs entwickelt wird, ist also gleich der Wärmeabsorption, die man bei der Zertheilung des Kohlenwasserstoffs in isolirte Kohlenstoffatome und isolirte Wasserstoffatome beobachten würde. vermehrt um die Wärmeentwickelung bei der Verbindung der isolirten Atome mit Sauerstoff. Ob der Vorgang in dieser Weise sich wirklich vollzieht, ist für die Betrachtungen völlig gleichgültig, da nach dem Gesetz der Erhaltung der Energie die entwickelte Wärmemenge gleich gross sein muss, wie sich der Vorgang auch abspielt.

Wir machen nun die Hypothese, dass bei der Abtrennung von zwei Wasserstoffatomen immer der gleiche Betrag Wärme absorbirt wird; diese absorbirte Wärme denken wir uns von der Verbrennungswärme der zwei Wasserstoffatome abgezogen und bezeichnen diese Differenz mit A; ebenso denken wir uns, dass es zur Lösung einer Kohlenstoffbindung immer der gleichen Wärmezufuhr bedarf, und bezeichnen die Differenz aus der Verbrennungswärme eines Kohlenstoffatoms und dem Doppelten dieser Wärmemenge mit B. Dann wird die Verbrennungswärme eines gesättigten Kohlenwasserstoffs von der Formel C_aH_{2b} bei konstantem Volumen nach der Formel zu berechnen sein:

$$V(C_aH_{2b}) = aA + bB.$$

Wollen wir die Verbrennungswärme bei konstantem Druck berechnen, so haben wir für die geleistete Arbeit 0,58 grosse Kalorien abzuziehen.

Thomsen fand für die Verbrennungswärmen der gasförmigen Kohlenwasserstoffe folgende Werthe (grosse Kalorien):

Methan CH_4 . . .	211,93
Aethan C_2H_6 . . .	370,44
Propan C_3H_8 . . .	529,21
Butan C_4H_{10} . . .	687,19
Pentan C_5H_{12} . . .	847,11.

Zwei von diesen Zahlen würden genügen, um die Konstanten der obigen Formel zu berechnen. Kombinirt man irgend zwei derselben, so kommt man immer sehr annähernd auf die gleichen Konstanten, was die Zulässigkeit der ganzen Rechnungsmethode erweist. Im Mittel berechnet sich

$$A = 106,17 \qquad B = 52,53.$$

Kommen in dem Kohlenwasserstoff doppelte oder dreifache Bindungen vor, so darf man diese nicht als drei einwerthige Bindungen behandeln, sondern man hat für jede doppelte und jede dreifache Bindung zu dem obigen Ausdruck eine Konstante zu addiren, die mit C bezw. D bezeichnet werden möge. Es ergibt sich dann als allgemeiner Ausdruck für die Verbrennungswärme eines Kohlenwasserstoffs C_aH_{2b} bei konstantem Druck, der y zweifache und z dreifache Bindungen enthält

$$V(C_aH_{2b}) = aA + bB + yC + zD + 0,58$$
$$C = 15,465 \qquad D = 49,922.$$

Für das Diallyl C_6H_{10} berechnet sich z. B. folgender Werth

$$V(C_6H_{10}) = 6A + 5B + 2C + 0,58 = 931,2 \text{ gr. Kalorien},$$

während Thomsen 932,8 gefunden hat.

Die obige Formel ist nicht anwendbar auf Kohlenwasserstoffe mit geschlossener Kette, wie z. B. auf Trimethylen oder Benzol. So würde sich für die Verbrennungswärme des letzteren Stoffes im gasförmigen Zustande unter der Annahme von neun einfachen Bindungen nach der obigen Formel berechnen

$$\begin{aligned} 6\,A &= 637{,}02 \\ 3\,B &= 157{,}59 \\ +\,0{,}58 &= \quad 0{,}58 \\ \hline & \quad 795{,}19 \end{aligned}$$

Nimmt man aber im Benzol drei doppelte Bindungen an, so würde sich ergeben

$$795{,}19 + 3 + 15{,}465 = 841{,}58;$$

beide Werthe differiren zu sehr von demjenigen, zu welchem die direkte Messung führte, nämlich 787,5, wenn auch der unter Annahme von neun einfachen Bindungen berechnete Werth ihm bereits ziemlich nahe kommt. Zufällig hatte Thomsen durch Anwendung des Universalbrenners etwas zu hohe Verbrennungswärmen erhalten, und so war es gekommen, dass seine älteren nunmehr als ein wenig fehlerhaft erkannten Werthe der Verbrennungswärme des gasförmigen Benzols ziemlich genau mit dem unter Annahme von neun einfachen Bindungen berechneten übereinstimmten — ein Umstand, der ihn seiner Zeit bestimmte, die Formel Kekulés für unrichtig zu erklären und Veranlassung zu mehrfachen Debatten lieferte.

Das in der Folge besonders durch Berthelot in Paris und Stohmann in Leipzig, die beide mit der kalorimetrischen Bombe arbeiteten, sehr erweiterte Beobachtungsmaterial lieferte einen ausgedehnten Untergrund für den theoretischen Ausbau der Beziehungen zwischen Verbrennungswärme und chemischer Konstitution; eine erneute Diskussion der Beobachtungen führte sodann Thomsen[1]) zu der Schlussfolge, dass die Benzolbindung einen anderen Wärmewerth besitzt als die Aethylenbindung.

Um genügendes Material zur Prüfung dieser Anschauung zu haben, rechnete Thomsen jetzt mit den Verbrennungswärmen einer Anzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe, die im festen Aggregatzustand gemessen waren; die Annahme, dass hier die gleichen Formeln, wenn auch mit veränderten Konstanten, gültig sein werden, rechtfertigt sich aus dem Umstand, dass auch die Sublimationswärmen, welche offenbar den Ueberschuss der Verbrennungswärme im gasförmigen über die im festen Aggregatzustand angeben, jedenfalls in einem gesetzmässigen Zusammenhang mit der Konstitution stehen, und dass vor allem jene Grössen nur einen sehr kleinen Bruchtheil der Verbrennungswärme betragen.

Man kommt zu einer guten Uebereinstimmung mit den Beobachtungen, wenn man dem Benzol drei, dem Naphthalin vier, dem Anthracen, Phenantren und Chrysen je sechs doppelte Bindungen zuschreibt. Man darf aber dabei nicht die für die Verbindungen der Fettreihe bei Doppelbindungen benützten Zahlen verwenden, sondern muss für die aromatischen Doppelbindungen eine sehr viel kleinere Zahl einsetzen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 7, 55 (1891).

Daraus folgt, dass die Wärmeentwickelung bei der Bildung einer aromatischen Doppelbindung eine sehr viel grössere ist als bei der Bildung einer fetten Doppelbindung. Es erweist sich also in thermischer Hinsicht die Benzolbildung als etwas von der Aethylenbildung vollkommen Verschiedenes, was ja auch dem chemischen Verhalten vollkommen entspricht. Dieser Unterschied ist um so bemerkenswerther, als optisch beide Bindungsarten sich gleichwerthig verhalten.

Sehr charakteristisch für die thermischen Verhältnisse aromatischer Bindungen sind auch die von Stohmann[1]) gemessenen Verbrennungswärmen der hydrirten Benzole. Er fand für die Verbrennungswärme bei konstantem Druck:

		Differenz
Benzol	779,8	
		68,2
Dihydrobenzol	848,0	
		44,0
Tetrahydrobenzol	892,0	
		41,2
Hexahydrobenzol	933,2	
		58,0
Hexan	991,2	

Aehnliche Differenzen ergaben sich für die Terephtalsäure und ihre Reduktionsprodukte[2]). Der Uebergang vom Benzol zu seinem ersten Reduktionsprodukt ist mit einer viel grösseren Wärmeabsorption verbunden als der Uebergang eines bereits hydrirten Produktes zu dem nächst höheren Reduktionsprodukt.

Die hier hervortretende grössere Bildungsenergie einer aromatischen Bindung gegenüber einer aliphatischen dürfte mit der bekannten Erscheinung in Zusammenhang stehen, dass die Bildung von Additionsprodukten bei aromatischen Stoffen sehr viel schwieriger vor sich geht als bei aliphatischen. — Das ganze thermische Verhalten des Benzols und seiner Derivate stimmt sehr gut mit der Thiele'schen Auffassung (Ergänzungsband, S. 27) überein, nach der bei einer aromatischen Bindung die Sättigung eine sehr viel vollkommenere ist.

Bei anderen organischen Verbindungen[3]) zeigen die Verbrennungswärmen ebenfalls einen vorwiegend additiven Charakter. Die unverkennbar vorhandenen Einflüsse der Konstitutionsverschiedenheit lassen sich z. B. bei isomeren Säuren in dem verschiedenen Betrag der Verbrennungswärmen mit einiger Sicherheit wieder erkennen, und mit den analogen, wenn auch viel ausgeprägteren Variationen anderer physikalischer Eigenschaften (besonders der Dissociationskonstanten) in Parallele setzen[4]).

Siedepunktsregelmässigkeiten. Bestimmte Gesetze über die Abhängigkeit des Siedepunkts von der Zusammensetzung und Konstitution kennt man nicht. Es ist dies auch nicht anders zu erwarten, weil der Siedepunkt eigentlich ein ganz zufälliger Punkt ist. Würden wir die Untersuchung statt bei Atmosphärendruck bei irgend einem anderen Druck ausführen, so kämen wir nicht nur auf ganz andere Werthe des Siedepunkts, sondern auch auf ganz andere Unterschiede zwischen

---

[1]) Sitzungsber. der sächs. Akad. 1893, 477.
[2]) Stohmann und Kleber, Journ. f. prakt. Chemie **43**, 1 (1891).
[3]) Stohmann, Zeitschr. f. phys. Chemie **6**, 334 (1890).
[4]) Stohmann und Schmidt, Journ. f. prakt. Chemie **33**, 345 (1896).

den Siedepunkten verschiedener Substanzen. Denn die Aenderung, welche die Dampfspannung mit der Temperatur erfährt, variirt von Substanz zu Substanz.

Doch hat man auch beim Studium des Siedepunkts eine Anzahl von Regelmässigkeiten gefunden, die freilich häufig nur auf eine bestimmte Körperklasse beschränkt sind. Einige der wichtigeren Regelmässigkeiten, die auch allgemeinerer Natur sind, seien hier erwähnt [1]). In den homologen Reihen organischer Stoffe bemerkt man ein ziemlich regelmässiges Ansteigen des Siedepunkts von Glied zu Glied und zwar beträgt die Erhöhung des Siedepunkts im Allgemeinen 19 bis 21°, bei den Aldehyden 26—27°, wenn wir von einem Körper zu seinem nächst höheren Homologen übergehen. Bei einigen Körperklassen ist das Ansteigen kleiner, und weniger regelmässig, aber immer tritt beim Eintritt einer Methylgruppe eine Erhöhung des Siedepunkts ein. — Einführung eines Chloratoms erhöht um ca. 60°, das zweite und dritte Chloratom wirkt aber viel weniger. Ersetzung von Chlor durch Brom liefert eine Steigerung um ca. 24°, durch Jod um ca. 50°.

Sehr bemerkenswerth und unter Umständen auch für die Konstitutionsbestimmung wichtig ist die, wie es scheint, allgemeine Regel, dass von isomeren Verbindungen diejenige am flüchtigsten ist, bei der die Kohlenstoffkette am meisten verzweigt ist. Die normale Verbindung siedet also am höchsten und je „kugelförmiger" das Molekül wird, um so tiefer sinkt der Siedepunkt; als Beispiel dafür mögen die Pentane C_5H_{12} dienen:

	$CH_3—(CH_2)_3—CH_3$	$(CH_3)_2═CH—C_2H_5$	$(CH_3)_4≡C$
Siedep.	38°	30	9,5.

Einen interessanten Versuch, die Siedepunkte zu einem Schluss auf den Molekularzustand von Flüssigkeiten zu verwenden, hat Vernon [2]) gemacht. Er geht von der sehr plausibelen Annahme aus, dass die Abweichungen einzelner Substanzen von sonst allgemein zutreffenden Regelmässigkeiten in einer Polymerisation der Flüssigkeitsmoleküle ihren Grund haben. So wäre für die Flusssäure ein sehr tiefer Siedepunkt zu erwarten: denn in der Reihe Jod-Brom-Chlorwasserstoff fällt der Siedepunkt mit abnehmendem Atomgewicht, und aus den Siedepunkten dieser Stoffe —25°, —73°, —100 würde man durch Extrapolation etwa —120° für die Flusssäure ableiten. Ihr Siedepunkt liegt aber bei 19,4°, also etwa 140° zu hoch. Da nun in der Regel Verdoppelung des Molekulargewichts den Siedepunkt um etwa 100° erhöht (Aethylen siedet bei —105°, Butylen bei —5°, Octylen bei 126°, der Kohlenwasserstoff $C_{16}H_{32}$ bei 274°), so schliesst Vernon auf eine zwischen H_2F_2 und H_4F_4 liegende Formel für den flüssigen Fluorwasserstoff. — Aehnlich sollte man beim Wasser in Analogie zum Schwefelwasserstoff einen bei —100° liegenden Siedepunkt erwarten; da er 200° höher liegt, ist die Formel $(H_2O)_4$ wahrscheinlich. Durch ähnliche Betrachtungen findet Vernon die Molekularformeln S_{12}, SO_2, $SOCl_2$, SO_3, $(H_2SO_4)_4$, $(SeO_2)_4$. — Besonders bemerkenswerth ist, dass die Hydroxyl-

[1]) Ausführliches hierüber findet man in der Monographie von Nernst und Hesse: Siede- und Schmelzpunkt. Braunschweig 1893.

[2]) Chem. News, **64**, 54 (1891).

verbindungen sämmtlich sich nach diesen Betrachtungen stark polymerisirt ergeben; denn die Thioverbindungen, die SH anstatt OH enthalten, sieden 30° und mehr niedriger als die entsprechenden Hydroxylverbindungen, während sonst allgemein Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel den Siedepunkt um 40—50° erhöht; ferner sieden viele Aether niedriger als die entsprechenden Alkohole (z. B. Methyläther bei —23°, Methylalkohol bei + 66°), während sonst Substitution von Wasserstoff durch Methyl den Siedepunkt erhöht. Es führen also diese Regeln auf dieselben Schlüsse wie die anderen Methoden der Molekulargewichtsbestimmungen bei Flüssigkeiten, und darin wird man, wenn auch zur Zeit ein theoretischer Anhaltspunkt vollkommen fehlt, einen Beweis für ihre Brauchbarkeit sehen dürfen.

Schmelzpunktsregelmässigkeiten[1]). Die Schmelzpunkte der Elemente in ihrer Beziehung zum periodischen System sind in Bd. I, S. 124 besprochen. Bei den organischen Verbindungen ist eine von v. Baeyer[2]) aufgefundene Regel von Interesse, nach der in einer homologen Reihe die Glieder mit einer ungeraden Anzahl von Kohlenstoffatomen stets niedriger schmelzen als das nächst niedere und das nächst höhere Glied mit einer geraden Anzahl von Atomen:

	Fettsäuren.	Schmelzpunkt.
Normale	$C_2H_4O_2$	16,7°
	$C_3H_6O_2$	erstarrt bei — 21° nicht
	$C_4H_8O_2$	0°
	$C_5H_{10}O_2$	erstarrt bei — 16° nicht
	$C_6H_{12}O_2$	— 2°
	$C_7H_{14}O_2$	— 10,5°
	$C_8H_{16}O_2$	+ 16°
	$C_9H_{18}O_2$	+ 12°
	$C_{10}H_{20}O_2$	+ 30°
	$C_{16}H_{32}O_2$	+ 62°
	$C_{17}H_{34}O_2$	+ 59,9°
	$C_{18}H_{36}O_2$	+ 69,2°

Von sonstigen Regelmässigkeiten seien erwähnt: Von Isomeren schmilzt die Verbindung höher, welche die symmetrischere Struktur besitzt, z. B.

$CO_2H - CH_2 - CH_2 - CO_2H$ schmilzt bei 180°.
$CH_3 - CH = (CO_2H)_2$ „ „ 129°.

In der Pyroweinsäurereihe liegt der Schmelzpunkt um so höher, je mehr die Struktur von der normalen abweicht, also je mehr Methylgruppen die Säure enthält. Von den isomeren Benzolderivaten haben immer die Paraverbindungen den höchsten Schmelzpunkt; nur bei den Amiden aromatischer Sulfonsäuren trifft diese Regel nicht zu. Eintritt der Substituenten Cl, Br, J, NO_2, OH, CO_2H erhöht den Schmelzpunkt meist beträchtlich, und zwar von den Halogenen in der Regel Jod am

---

[1]) Vergl. hierüber auf der vorigen Seite citirte Monographie von Nernst und Hesse.
[2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1286 (1877).

meisten, dann Brom, dann Chlor. Die Nitrogruppe lässt den Schmelzpunkt steigen, ebenso die Hydroxylgruppe und sehr stark die Carboxylgruppe, während die Carbonylgruppe CO keinen bedeutenden Einfluss hat. Eintritt einer Doppelbindung erhöht fast immer den Schmelzpunkt; das gleiche gilt von einer aromatischen Bindung. Dagegen ändert der Eintritt einer dreifachen Bindung an Stelle einer doppelten den Schmelzpunkt nicht erheblich.

Wie man aus der Zusammenstellung sieht, handelt es sich hier nur um Regelmässigkeiten, die nicht immer zutreffen. Allgemeine Gesetze, welche eine mehr als qualitative Auskunft geben und etwa den Schmelzpunkt unbekannter Verbindungen vorauszuberechnen gestatten, sind nicht bekannt.

Uebrigens darf ein Punkt, der für die oben besprochenen Fragen von hoher Bedeutung ist, nicht übersehen werden; dem Schmelzpunkt haftet nämlich bisweilen und vielleicht häufiger als man denkt eine gewisse Zufälligkeit an. Viele feste Stoffe haben bekanntlich die Fähigkeit, in mehreren Modifikationen existenzfähig zu sein, die verschiedene Schmelzpunkte haben (Ergänzungsband, S. 9). Gerade bei organischen Verbindungen ist nun die Polymorphie besonders häufig, und daher müsste beim Vergleich der Schmelzpunkte erst die Vorfrage entschieden werden, welche Modifikationen vergleichbar sind. Es wäre nicht ausgeschlossen, dass manche Ausnahmen von den bisher erkannten Schmelzpunktsregelmässigkeiten nur scheinbar und durch das Auftreten neuer Modifikationen veranlasst sind.

Die Farbe der Ionen. Die Theorie der elektrolytischen Dissociation führt zu der Forderung, dass die Farbe eines vollständig dissociirten Elektrolyten sich zusammensetzt aus derjenigen des positiven und negativen Bestandtheils, und dass demgemäss die Farbe einer verdünnten Salzlösung nur von der Farbe der freien Ionen abhängt. Zu Gunsten dieses Satzes sprechen die bekannten Thatsachen, dass z. B. in hinreichend kleinen Konzentrationen alle Chromate gelb, alle Kupfersalze blau, alle Nickelsalze grün und alle aus lauter farblosen Ionen wie Cl, Br, S, NO_3, SO_4 u. s. w. und K, Na, Ba, Ca, NH_4, Ag u. s. w. kombinirten Salze in wässeriger Lösung farblos sind; er ist ferner in neuerer Zeit wiederholt einer quantitativen Prüfung unterzogen worden. Insbesondere sind von Ostwald[1]) die Absorptionsspektra einer Anzahl Salze der Uebermangansäure, des Fluoresceïns, Eosins, der Rosolsäure, des Anilinvioletts u. s. w. photographisch fixirt und so frei von jeglichen subjektiven Einflüssen einer sachlichen Prüfung allgemein zugänglich gemacht worden. Die der Abhandlung beigegebenen und unmittelbar nach den erhaltenen Negativen durch Lichtdruck hergestellten Abbildungen, welche die über einander, also möglichst gut vergleichbar, photographirten Spektren einer Anzahl verdünnter Lösungen von Salzen, die ein gefärbtes Ion enthalten, zur Darstellung bringen, sind eine schlagende Bestätigung der Dissociationstheorie; die Spektren der verdünnten Lösungen verschiedener Salze mit gleichem farbigen Ion sind identisch.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **9**, 579 (1892).

Die untenstehende Abbildung zeigt die Absorptionsspektren einer Anzahl Salze der Uebermangansäure, die in äquivalenten, also gleich viel gefärbte Ionen enthaltenden Lösungen untersucht wurden; dieselben weisen absolut identische Streifen in Gelb und Grün auf. Im Gegensatz dazu findet man in anderen Fällen, bei denen keine Dissociation eintritt, eine sehr deutliche Veränderlichkeit der Lage der Absorptionsstreifen durch den Eintritt eines neuen Substituenten; so bewirkt die

Fig. 10.

Einführung von Methyl oder Phenyl in die Rosanilinfarbstoffe an Stelle des Wasserstoffs ein Wandern des Absorptionsstreifens von Roth nach Gelbroth; eine ähnliche Verschiebung finden wir, wenn wir in das Fluoresceïn Halogenatome einführen. Gerade mit Rücksicht hierauf würde der erwähnte Befund bei Salzen im höchsten Maasse befremdlich sein, wenn nicht die Dissociationstheorie ihn aufs einfachste erklärte.

Wie sich das Spektrum beim Zusammentritt der Ionen zum elektrisch-neutralen Molekül ändert, darüber sind allgemeine Regeln noch nicht aufgefunden; die Aenderung ist z. B. verhältnissmässig klein, wenn man eine Kupfersulfatlösung verdünnt, und sie ist bereits an der Farbe sehr deutlich erkennbar, wenn man zu einer Kupferchloridlösung Wasser hinzufügt; die ursprünglich grünliche Lösung nimmt dann allmählich die blaue Farbe der Kupferionen an, ein recht anschaulicher und einfacher Versuch.

In manchen Fällen finden wir eine Färbung von Lösungen, die mit der Theorie nicht zu stimmen scheint. So sind die Ferro- oder Kobaltocyankaliumlösungen ganz anders gefärbt als die Lösungen der anderen Ferro- oder Kobaltosalze; ebenso ist die Lösung der Kupferammoniaksalze viel intensiver blau als die der gewöhnlichen Kupfersalze u. s. w.; diese Erscheinung verschwindet auch bei den grössten Verdünnungen nicht. Die nähere Untersuchung hat ergeben, dass in diesen Lösungen nicht die einfachen Metallionen, sondern sogenannte komplexe Ionen, d. h. Verbindungen der Metallionen mit anderen Gruppen, wie Cyan und Ammoniak, vorliegen (vergl. Ergänzungsband, S. 36). Somit ist es auch nicht zu erwarten, dass diese Lösungen die Farbe der einfachen Metallionen zeigen.

Tritt ein Metall oder Radikal in mehreren Werthigkeitsstufen auf, so beobachten wir ebenfalls verschieden gefärbte Lösungen: Ferrosalze sind grün, Ferrisalze gelbbraun, Manganate grün, Permanganate violett. Zwei Ionen desselben Metalls mit verschiedener Ladung sind eben verschiedene Molekülgattungen, und es ist daher nicht zu verwundern, wenn sie eine verschiedene Absorption zeigen.

V.

Die kolloidalen Lösungen.

Kolloide und Krystalloide. Bei seinen Versuchen über die Hydrodiffusion gelangte Graham[1]) dazu, die in Lösung befindlichen Stoffe in zwei Gruppen zu theilen, deren Diffusionsgeschwindigkeit und deren ganzes chemisches und physikalisch-chemisches Verhalten charakteristisch verschieden ist; diese Verschiedenheit schien Graham so hervorstechend, dass er sie als „zwei verschiedene Welten der Materie“ bezeichnete und den „Krystalloidzustand“ der Stoffe in einen scharfen Gegenstand zum Kolloidzustand setzte. Die Benennungen rühren daher, dass die Krystalloidsubstanzen durch die Fähigkeit ausgezeichnet sind, leicht den krystallisirten Zustand anzunehmen, während die Kolloide, welchen Graham den Namen nach einem ihrer wichtigsten Repräsentanten, dem Leim, gegeben hat, hierzu überhaupt unfähig oder wenigstens sehr träge sind. Wichtiger für uns sind die Unterschiede der Lösungen von Kolloiden und Krystalloiden und die Eigenschaften kolloidaler Lösungen überhaupt.

Man kennt kolloidale Lösungen von sehr vielen und sehr verschiedenen Stoffen; am längsten bekannt sind diejenigen von Kieselsäure, Thonerde, Eisenhydroxyd und anderen Hydroxyden, ferner von Dextrin, Gummi, Karamel, Tannin, Eiweiss, Leim u. s. w. In neuerer Zeit hat man auch von vielen Elementen, z. B. Gold, Platin, Quecksilber, Silber, Kadmium, Selen u. s. w., sowie von den Sulfiden des Quecksilbers, Arsens, Antimons kolloidale Lösungen hergestellt und näher untersucht.

---

[1]) Lieb. Ann. **121**, 1 (1862).

Man kann kolloidale Lösungen auf sehr verschiedenen Wegen erhalten. Die erste von Graham angewandte Methode, mit der man z. B. Lösungen von Kieselsäure, Aluminium- und Eisenhydroxyd darstellen kann, beruht auf der Eigenthümlichkeit der Kolloide, durch Pergament und thierische Membranen nicht zu diffundiren. Man kann dies benutzen, um z. B. aus einer Lösung von kolloidaler Kieselsäure und Chlornatrium, die man durch Versetzen einer verdünnten Natriumsilikatlösung mit Salzsäure erhält, das Chlornatrium zu entfernen. Wenn man nämlich einen mit Pergamentpapier oder thierischen Membranen unterbundenen Rahmen, einen „Dialysator", wie Graham, der Erfinder dieser von ihm als „Dialyse" bezeichneten Methode, obigen einfachen Apparat nannte, mit der Lösung füllt und in reines Wasser taucht, so diffundirt nach hinreichend langer Zeit das in der Lösung befindliche Salz heraus, besonders wenn man von Zeit zu Zeit das den Rahmen bespülende Wasser erneuert, während die Kolloidsubstanzen zurückgehalten werden. Infolge der osmotischen Wirkung des gelösten Kolloids bereichert sich die Lösung während des Prozesses an Wasser. — Ferner kann man kolloidale Lösungen häufig dadurch erhalten, dass man den betreffenden Stoff in einer Lösung, welche keine oder nur sehr wenig Salze und Säuren enthält, entstehen lässt. So bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine reine Lösung von arseniger Säure kein Niederschlag, sondern eine klare gelbe Lösung von kolloidalem Arsensulfid. Die kolloidalen Lösungen von Schwermetallen sind früher in ähnlicher Weise erhalten worden, nämlich durch Reduktion ihrer Salze in einer verdünnten, möglichst salzfreien Lösung. Neuerdings hat Bredig[1]) eine sehr einfache und brauchbare Methode zur Herstellung kolloidaler Metalllösungen angegeben. Wenn man zwischen Elektroden des Metalls unter Wasser einen elektrischen Lichtbogen übergehen lässt, so zerstäubt das Metall und liefert eine kolloidale Lösung, die man dann nur durch Filtration von den gröberen Partikeln zu befreien braucht.

Zur Entdeckung des eigenthümlichen Wesens kolloidaler Lösungen wurde Graham, wie schon erwähnt, durch seine Untersuchungen über die Diffusionsgeschwindigkeit geführt; die Diffusion der Kolloide, im Uebrigen vollkommen analog derjenigen der Krystalloide, ist eine vergleichsweise ausserordentlich langsame, wie es die folgenden von Graham bei 10^0 gefundenen Zeiten gleicher Diffusion beweisen:

Krystalloide		Kolloide	
Salzsäure	1	Eiweiss	49
Chlornatrium	2,33	Karamel	98
Zucker	7		
Magnesiumsulfat	7		

Osmotischer Druck und Molekulargewicht. Es waren früher die Ansichten darüber getheilt, ob man eine kolloidale Lösung als blosse Suspension oder als wirkliche Lösung aufzufassen hätte. Nunmehr jedoch, wo wir aus den Erscheinungen der Diffusion unmittelbar auf ein Druckgefälle schliessen müssen, kann kaum mehr ein

[1]) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, Heft 4. — Anorganische Fermente. Leipzig 1901, S. 24.

Zweifel darüber bestehen, dass ein wesentlicher Unterschied zwischen den Lösungen der Kolloide und der krystallisirbaren Substanzen nicht vorhanden ist. Nur spricht die grosse Langsamkeit der Diffusion entschieden einerseits für eine geringe treibende Kraft, d. h. einen kleinen osmotischen Druck, und andererseits für einen grossen Reibungswiderstand, den die Moleküle bei ihrer Fortbewegung im Wasser zu überwinden haben; beides lässt sich aus der Annahme erklären, dass die Kolloide ein ausnehmend hohes Molekulargewicht besitzen.

Thatsächlich ergaben auch alle an kolloidalen Lösungen angestellten Versuche einen ganz aussergewöhnlich kleinen Werth für den osmotischen Druck derselben. Hier ist es am zweckmässigsten, den osmotischen Druck direkt durch Beobachtung der osmotischen Steighöhe zu messen. Denn einmal ist diese Methode die genaueste und daher für den vorliegenden Zweck geeignetste, da man osmotische Drucke von Lösungen noch recht genau messen kann, deren Gefrierpunkts- oder Siedepunktsänderungen schon an der Grenze des Beobachtbaren liegen. Sodann hat die direkte Messung hier den grossen Vortheil vor der indirekten, dass bei der Messung der osmotischen Steighöhe unter Verwendung von Pergamentpapier oder thierischen Membranen Verunreinigungen der Lösung durch Salze vollkommen unschädlich sind, da sie die Membran durchdringen und also an der Druckwirkung sich nicht betheiligen. Dagegen kann es bei der Messung der Gefrierpunktserniedrigung vorkommen, dass die beobachtete, an sich schon sehr kleine Erniedrigung mehr oder weniger vollständig auf Rechnung von Verunreinigungen des Kolloids zu setzen sind und demnach die berechneten Molekulargewichte nur eine untere Grenze darstellen. — In der folgenden Tabelle sind einige nach verschiedenen Methoden bestimmte Molekulargewichte von kolloidal gelösten Stoffen zusammengestellt.

Substanz	Molekulargewicht	Beobachter
Dextrin	1080	Pfeffer[1])
Conglutin	9500	"
Leim	4900—5200	"
Eiweiss	13 000—14 000	Sabanejeff u. Alexandrow[2])
Inulin	2200	Brown u. Morris[3])
Maltodextrin	965	"
Stärke	ca. 25 000	"
Gummi	1800	Gladstone u. Hibbert[4])
Karamel	1700	"
Eisenhydroxyd	6000	"
Wolframsäure	800	Sabanejeff[1])
Glycogen	1625	"
Kieselsäure	mindestens 49 000	"
Tannin	1100	"

[1]) Osmotische Untersuchungen. Leipzig 1877.

[2]) Journ. russ. phys. chem. Ges. **2**, 7—19 (1891); ref. Zeitschr. f. phys. Chemie **9**, 88 (1892).

[3]) Chem. Centralblatt 1889, II, 122.

[4]) Chem. Centralblatt 1889, II, 189; Phil. mag. **28**, 38 (1889).

Die angeführten Zahlen können natürlich sämmtlich keinen Anspruch auf Genauigkeit machen; sie zeigen aber sämmtlich, dass ein ungewöhnlich hohes Molekulargewicht zu den charakteristischsten Eigenschaften der gelösten Kolloide gehört.

Gelatiniren und Koaguliren. Viele kolloidale Lösungen können beim Zusatz von gewissen fremden Substanzen, namentlich von Salzen, oder auch bisweilen freiwillig gelatiniren oder gerinnen. Worin dieser Prozess besteht, ob er etwa dem Krystallisationsprozess vergleichbar ist, lässt sich zur Zeit nicht sicher entscheiden. Graham gelangte bei seinen Untersuchungen zu der Anschauung, dass derartige Zusätze nur einen Vorgang beschleunigen, der doch bevorsteht, und es erscheint in der That nicht zweifelhaft, dass kolloidale Lösungen, die durch geringen Zusatz fremder Substanzen zum Gelatiniren oder Gerinnen gebracht werden können, als übersättigt und demgemäss als in einem labilen Zustand befindlich anzusehen sind. Andere kolloidale Lösungen, wie z. B. die von Gelatine, Agar-Agar u. s. w., erstarren nur unterhalb einer gewissen Temperatur und verflüssigen sich wieder, wenn man die Temperatur entsprechend steigert; hier handelt es sich offenbar um einen Gleichgewichtszustand zwischen der Gallerte und der tropfbar flüssigen Lösung, der mit demjenigen zwischen einem Salz und seiner gesättigten Lösung in Parallele zu setzen ist[2]).

Die nächstliegende Auffassung des Charakters der gelatinirten Lösungen oder „Gele", wie sie auch genannt werden im Gegensatz zu den „Solen", den flüssigen Lösungen, ist wohl die, dass man es hier mit einer gewebeartig ausgeschiedenen festen Substanz zu thun hat, deren Zwischenräume mit Wasser erfüllt sind, welches kapillar festgehalten wird. Durch Verdunsten lässt sich der grösste Theil dieses durch Kapillaraffinität[3]) gebundenen Wassers entfernen; dort aber, wo die Zwischenräume sehr klein sind, findet eine Abgabe nur bei sehr energischer Trocknung statt.

Bringt man eine getrocknete Gallerte mit Wasser in Berührung, so quillt sie auf; dieser Vorgang wäre also als kapillare Aufsaugung des Wassers zu deuten, die eine starke Volumenvermehrung zur Folge hat. Wie gross die Kraft ist, welche das Wasser in die Kolloidsubstanz hineintreibt, kann man daraus ersehen, dass durch quellendes Holz Granitblöcke zum Zerspringen gebracht werden können. Durch Zusatz weiterer Wassermengen können einige Gele wie Gelatine, Leim u. s. w. in Lösung gebracht werden, andere aber nicht, wie z. B. Kieselsäure.

Eine gelatinirte Lösung bietet mehrfache Eigenthümlichkeiten; ein Mittelding zwischen fest und flüssig, der Grösse der inneren Reibung nach mehr zu den festen Stoffen hinneigend, sowie durch den Besitz einer deutlichen Verschiebungselasticität scharf von strengflüssigem Brei unterschieden, hat sie sich doch viele Eigenschaften der tropfbar flüssigen Lösungen bewahrt: sie vermag Krystalloide zu lösen und gestattet ihnen freie Diffusion, die sogar nach den älteren Versuchen

---

[1]) Chem. Centralblatt 1891, I, 1.

[2]) Vergl. Hardy, Zeitschr. f. phys. Chemie **33**, 326 (1900).

[3]) Graham, l. c. S. 72. — Vergl. übrigens auch die interessanten Versuche Linebarger's über Koagulirungsgeschwindigkeit, Journ. Americ. Chem. Soc. **20**, 375 (1888).

Graham's, der mit Gelatinelösungen, und besonders nach den neueren Voigtländer's[1]), der mit Agar-Agarlösungen operirte, mit merklich derselben Geschwindigkeit stattfindet wie in reinem Wasser. Im Einklang damit wird auch die elektrische Leitfähigkeit der Salze, welche im engen Zusammenhang mit ihrem Diffusionsvermögen steht, durch Gelatiniren der Lösung nur wenig geändert; dasselbe scheint von der Reaktionsfähigkeit zu gelten, wie aus der von Reformatzky[2]) gemachten Beobachtung zu schliessen ist, wonach die Geschwindigkeit, mit welcher Methylacetat von Säuren katalysirt wird, in mit Agar-Agar gelatinirtem Wasser sich bis auf 1 % so gross ergab wie in reinem Wasser.

Aus diesen Eigenschaften erklären sich einige Anwendungen, welche die gelatinirten Lösungen erfahren haben, und die theilweise von hervorragender Wichtigkeit sind. Die lichtempfindliche Schicht der photographischen Platten, die bei dem älteren nassen Verfahren flüssig war, wird bei den modernen Trockenplatten durch eine gelatinirte Lösung bezw. Emulsion der lichtempfindlichen Substanzen gebildet, wodurch die praktische Handhabung in früher ungeahnter Weise erleichtert worden ist; um galvanische Elemente bequem transportiren zu können, gelatinirte man den Elektrolyten, mit dem sie beschickt waren, was zur Konstruktion der sogenannten Trockenelemente führte; die Einführung der Nährgelatine in die Bakteriologie durch Robert Koch bedeutet eine neue Epoche dieser Wissenschaft; schliesslich sei noch erwähnt, dass die Explosionstechnik durch Anwendung gelatinirter Lösungen von Schiessbaumwolle (rauchschwaches Pulver) eine weitgehende Umgestaltung erfahren hat, besonders seitdem Alfred Nobel die Schiessbaumwolle mit Nitroglycerin gelatinirte und so als Lösungsmittel selbst einen Sprengstoff in Anwendung brachte.

Merkwürdigerweise aber vermag eine gelatinirte Lösung nichts mehr von einem zweiten Kolloide aufzunehmen, indem sie dessen Diffusion fast gänzlich verhindert; aus diesem Grunde stellt sie eine halbdurchlässige Wand dar, welche dem Wasser und den in ihm löslichen Krystalloiden freien Durchgang gestattet, nicht aber den in Wasser gelösten Kolloiden.

Dieser Umstand, der schon Graham bekannt und mit Recht im höchsten Maasse auffällig war, erklärt es, warum eine deutliche Osmose bei Anwendung thierischer Membranen oder von Pergamentpapier nur gegenüber kolloidalen Lösungen zu beobachten ist; derartige Membranen besitzen eben die Eigenschaft der gelatinirten Lösungen, der Diffusion der Krystalloide keinen grösseren Widerstand entgegenzusetzen als reines Wasser, hingegen die der Kolloide vollständig zu verhindern. Darauf beruht ja ihre Verwendung zur Trennung von Kolloiden und Krystalloiden, zur „Dialyse“. Bevor man Wände, die auch für Krystalloide undurchlässig sind, z. B. die Pfeffer'schen Ferrocyankupfermembranen, kannte, war man geneigt, den kolloidalen Lösungen eine ganz besonders starke osmotische Wirksamkeit zuzuschreiben, und erst Pfeffer's Versuche brachten die Aufklärung, dass gerade das Gegentheil der Fall ist.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **3**, 316 (1889).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **7**, 34 (1891).

Während beim Gelatiniren die ganze Lösung in einen halbfesten Zustand übergeht, beobachten wir bei vielen kolloidalen Lösungen eine andere Art des Festwerdens, ein Koaguliren, wobei das Kolloid in Flocken sich abscheidet. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass diese Erscheinung mit dem Gelatiniren verwandt ist und dass Uebergänge zwischen beiden Vorgängen vorkommen. Dieses Koaguliren hat man namentlich bei den kolloidalen Lösungen der Sulfide und der Metalle beobachtet. Es kann hervorgerufen werden durch Erhitzen dieser Lösungen und wird immer bewirkt durch Zusatz von Elektrolyten, die häufig schon in sehr geringen Mengen wirksam sind. Sehr merkwürdig ist eine Beziehung, die zwischen der koagulirenden Wirkung und der Werthigkeit des Kations des betreffenden Salzes zu bestehen scheint. Je höher die letztere ist, um so stärker wirken die Salze, und zwar zweiwerthige gegen 10mal so stark, dreiwerthige gegen 500mal so stark wie einwerthige [1]).

Diese Koagulirungserscheinungen erinnern auffallend an die Fällung von fein vertheilten suspendirten Theilchen, z. B. Kaolin, durch Zusatz von Elektrolyten [2]).

Optisches Verhalten. Noch in einer anderen Beziehung nähern sich manche kolloidale Lösungen feinen Suspensionen. Wenn sie auch zunächst den Eindruck homogener Lösungen machen und auch unter den besten Mikroskopen keine Heterogenität erkennen lassen, so verräth sich ihre Inhomogenität doch durch den sogenannten Tyndallversuch, nämlich durch ihre Eigenschaft, wie trübe Medien einfallendes Licht polarisirt zu reflektiren [3]).

Die kolloidalen Lösungen haben also gleichzeitig die Eigenschaften echter Lösungen und feiner Suspensionen. Dabei muss man freilich im Auge behalten, dass es durchaus nicht feststeht, vielmehr bei der Verschiedenheit der Eigenschaften verschiedener kolloidaler Lösungen ziemlich zweifelhaft ist, ob alles, was man gegenwärtig unter dem Namen kolloidale Lösungen zusammenfasst, gleichartige Gebilde sind. Ein Kriterium dafür, ob es sich um Suspensionen oder um Lösungen handelt, gibt uns die Fähigkeit oder Unfähigkeit zu diffundiren. Bei einer Lösung müssen durch die Diffusion Ungleichheiten in der Konzentration sich ausgleichen, während umgekehrt bei einer Suspension dadurch, dass die Theilchen zu Boden sinken, eine freiwillige Entmischung eintritt.

---

[1]) Linder und Picton, Journ. chem. soc. 1895, 63—74. — Whetham, Phil. mag. (5) 48, 474 (1899).
[2]) Vergl. Bodländer,, Neues Jahrbuch der Mineralogie 1893, II, 147. — Spring, Acad. Belg. **1900,** 483.
[3]) Linder und Picton, Journ. chem. soc. 1892, 152. — Bredig, l. c. S. 20.

III.

Verwandtschaftslehre.

I.

Chemische Statik. Homogene Systeme.

Bildung des Jodwasserstoffs. Die Zersetzung und Bildung des Jodwasserstoffs ist in neuerer Zeit sehr eingehend untersucht worden von M. Bodenstein[1]). Es zeigte sich dabei, dass die älteren Messungen von Lemoine unzuverlässig sind, weil Jodwasserstoff von der Glaswand aufgenommen und dadurch dem Reaktionsgemisch entzogen wird. Durch Einzelbestimmung der vorhandenen Mengen des Jods, Wasserstoffs und Jodwasserstoffs erhielt Bodenstein zuverlässige Zahlen und konnte auf Grund seiner Versuchsdaten die Unabhängigkeit der Zersetzung vom Druck exakt nachweisen, wie überhaupt zu einer scharfen Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf diese Reaktion gelangen.

Wenn wir auf die Reaktion

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

das Massenwirkungsgesetz anwenden und mit x den Dissociationsgrad, mit P den Gesammtdruck, mit p, p_1, p_2 die Partialdrucke des Jodwasserstoffs, des Jods und des Wasserstoffs bezeichnen, so erhalten wir

$$\frac{p_1 p_2}{p^2} = k$$

$$p = P\,(1 - x) \qquad p_1 = p_2 = \frac{P}{2}\,x$$

folglich

$$\frac{x^2}{4\,(1 - x)^2} = k$$

Lassen wir in einem bestimmten Volum a Mole Jod und b Mole Wasserstoff reagiren und bezeichnen mit $2\,\gamma$ die Anzahl Mole Jod-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **13**, 56 (1894); **22**, 1 (1897).

wasserstoff, die sich daraus bilden, so verbleiben $a - \gamma$ Mole freien Jods und $b - \gamma$ Mole freien Wasserstoffs und es ergibt sich

$$p = P\frac{2\gamma}{a+b},\ p_1 = P\frac{a-\gamma}{a+b};\ p_2 = P\frac{b-\gamma}{a+b}$$

demgemäss

$$\frac{(a-\gamma)(b-\gamma)}{4\gamma^2} = k$$

$$\gamma = \frac{a+b}{2(1-4k)} - \sqrt{\frac{(a+b)^2}{4(1-4k)^2} - \frac{ab}{1-4k}}$$

Die nachfolgenden Tabellen zeigen die gute Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch; darin bedeuten a und b die Anzahl Kubikcentimeter gasförmigen Jods und Wasserstoffs, reduzirt auf 0^0 und 76 cm Druck, die in Glasballons von 13 ccm Inhalt zur Reaktion gelangten, γ die in gleichem Maasse ausgedrückte gebildete Jodwasserstoffmenge. Direkt bestimmt wurden, wie oben erwähnt, $a - \gamma$, $b - \gamma$, und γ.

Erhitzung in Schwefeldampf; $x = 0{,}2198$, $k = 0{,}01984$

a	b	2γ		Differenz
		berechnet	gefunden	
2,94	8,10	5,64	5,66	+ 0,02
5,30	7,94	9,49	9,52	+ 0,03
9,27	8,07	13,47	13,34	— 0,13
14,44	8,12	14,93	14,82	— 0,11
27,53	8,02	15,54	15,40	— 0,14
33,10	7,89	15,40	15,12	— 0,28

Diese Messungen enthalten wohl die exakteste bisher ausgeführte Prüfung des Gesetzes der chemischen Massenwirkung für gasförmige Systeme.

Dissociation der Ester. Wie Menschutkin bei seinen Forschungen beobachtete, zerfällt bei Anwendung tertiärer Alkohole der gebildete Ester in Säure und Kohlenwasserstoff. Diese Reaktion wurde später von Konowalow [1]) untersucht, der auf Amylen Säuren einwirken liess; dabei stellte es sich heraus, dass es sich hier um eine Dissociationserscheinung handelt, die nach dem Schema

$$CH_3 \cdot COO \cdot C_5H_{11} = CH_3 \cdot COOH + C_5H_{10}$$

verläuft. Doch geht die Reaktion mit merklicher Geschwindigkeit nur bei Gegenwart einer genügenden Menge freier Säure vor sich; reiner Ester ist für sich sogar bei höherer Temperatur recht beständig, und erst Zusatz von Säure bewirkt die Dissociation, die dann bis zu einer

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **1,** 63 (1887); **2,** 6, 380 (1880).

bestimmten Grenze fortschreitet. Die gleiche Grenze erreicht man, wenn man vom freien Amylen und freier Säure ausgeht. Wir haben es also hier mit einer „katalytischen Wirkung“ zu thun, d. h. mit der Erscheinung, dass Gegenwart gewisser Stoffe eine Reaktion, die auch ohne sie stattfinden könnte, stark beschleunigt. Die Anwendbarkeit des Massenwirkungsgesetzes auf diesen Fall wurde von Nernst und Hohmann[1]) in weitem Umfang geprüft, wobei sich durchaus die erwarteten einfachen Verhältnisse ergaben. Das Massenwirkungsgesetz verlangt in diesem Fall, dass

$$\frac{[\text{Säure}] \times [\text{Amylen}]}{[\text{Ester}]} = k$$

oder wenn wir 1 Mol Säure und a Mol Amylen zusammenbringen und mit V das Volumen des Reaktionsgemisches, mit x die Menge des gebildeten Esters bezeichnen

$$\frac{(1 - x)(a - x)}{x \,.\, V} = k$$

In der folgenden Tabelle sind die für Trichloressigsäure bei 100^0 erhaltenen Zahlen angegeben.

a	V	x gef.	k	x ber.
2,15	361	0,762	0,00120	0,762
4,12	595	0,814	0,00127	0,821
4,48	638	0,820	0,00126	0,826
6,63	894	0,838	0,00125	0,844
6,80	915	0,839	0,00125	0,845
7,13	954	0,855	0,00112	0,846
7,67	1018	0,855	0,00113	0,848
9,12	1190	0,857	0,00111	0,852
9,51	1237	0,863	0,00111	0,853
14,15	1787	0,873	0,00107	0,861

setzt man $K = 0{,}001205$ und berechnet mit Hülfe dieses Mittelwerthes x aus der obenstehenden Gleichung, deren Auflösung

$$x = \frac{1}{2}\left(1 + a + kV - \sqrt{(1 + a + kV)^2 - 4a}\right)$$

liefert, so ergeben sich die in der letzten Kolumne verzeichneten Zahlen, die mit der Beobachtung ausgezeichnet übereinstimmen.

Dieser Vorgang unterscheidet sich von der Zersetzung anderer Ester in Alkohol und Säure unter Wasseraufnahme dadurch, dass hier, wo kein Wasser sich an der Reaktion betheiligt, die Anzahl der Moleküle des Reaktionsproduktes nicht wie dort gleich ist der Anzahl der reagirenden Moleküle. Daher kommt es, dass bei der Gleichung des Massenwirkungsgesetzes das Volumen nicht herausfällt. Es ist hier nicht möglich, durch Anwendung eines grossen Ueberschusses an Amylen die Esterbildung beliebig vollständig zu machen. Man sieht

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **11**, 352 (1893).

dies aus der Tabelle, denn die Menge des gebildeten Esters ist nicht mehr wesentlich verschieden, ob man nur vier Mol oder 14 Mol Amylen auf 1 Mol Säure nimmt. Theoretisch könnte man sogar unendliche Mengen von Amylen zu einer bestimmten Säuremenge setzen, ohne dass davon mehr als 88 % verestert würden.

II.

Chemisches Gleichgewicht in Salzlösungen.

Einfluss des Lösungsmittels auf die Dissociation. Während in wässeriger Lösung die Salze, Säuren und Basen meist sehr gute Leiter des elektrischen Stromes sind, zeigen die Lösungen derselben in anderen Lösungsmitteln fast ausnahmslos eine sehr viel geringere, häufig auch eine nicht mehr nachweisbare Leitfähigkeit. Aus der Leitfähigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln können wir nicht unmittelbar auf die Zahl der darin vorhandenen Ionen schliessen, da sie ausserdem noch von der Beweglichkeit der Ionen abhängt. Letztere ist in verschiedenen Lösungsmitteln zwar nicht gleich, aber doch von gleicher Grössenordnung und somit gibt uns die Leitfähigkeit irgend einer Lösung doch immer ein annäherndes Maass für ihren Dissociationsgrad. Es zeigt sich, dass die Fähigkeit eines Lösungsmittels, einen darin gelösten Stoff in seine Ionen zu spalten, seine „dissociirende Kraft", für verschiedene Substanzen ausserordentlich verschieden ist (vergl. Dammer, I, S. 213).

Von Nernst[1]) ist nachgewiesen worden, dass diese Eigenschaft mit der Dielektrizitätskonstante in Zusammenhang steht. Man kann sich über diesen Zusammenhang durch folgende Betrachtung Rechenschaft geben: Die theilweise Dissociation eines elektrisch neutralen Moleküls in seine Ionen kommt dadurch zu Stande, dass zwei Kräfte sich im Gleichgewicht halten, einerseits die auf Trennung hinarbeitenden, wahrscheinlich die kinetische Energie, andererseits die anziehenden, unter denen die elektrostatische Anziehung jedenfalls eine hervorragende Rolle spielt. Letztere ist aber bei gegebener Ladung der Dielektrizitätskonstante des Mediums umgekehrt proportional (vergl. Ergänzungsband, S. 39), es wird also z. B. in Wasser, dessen Dielektrizitätskonstante gleich 80 ist, die Anziehung der Ionen nur den 80. Theil von ihrer Anziehung im leeren Raum betragen. Daraus erklärt es sich, weshalb das Wasser mit seiner hohen Dielektrizitätskonstante alle anderen Lösungsmittel an dissociirender Kraft übertrifft, während im Gasraum oder im Benzol (D. K. 2,29) keine oder eine kaum merkliche Dissociation eintritt.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **13**, 531 (1894).

Folgende Tabelle bestätigt die obige Beziehung:

Medium	Dielektrizitäts-konstante	Elektrolytische Dissociation
Gasraum . . .	1,0	Nicht nachweisbar bei gewöhnlicher Temperatur.
Benzol	2,29	Aeusserst geringes aber sicher nachweisbares Leitvermögen lässt auf spurenweise Dissociation schliessen.
Aether	4,1	Merkliches Leitvermögen gelöster Elektrolyte.
Alkohol	25	Ziemlich starke Dissociation.
Ameisensäure . .	62	Starke Dissociation gelöster Salze.
Wasser	80	Sehr starke Dissociation.

Diese und eine Reihe weiterer Beispiele setzen einen deutlichen Parallelismus zwischen der elektrolytischen Dissociation gelöster Stoffe und der Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ausser Zweifel; doch ist nicht zu vergessen, dass ein absoluter Parallelismus nicht zu erwarten ist, weil noch andere Einflüsse als möglich sich vorhersehen lassen, insbesondere wir nichts darüber aussagen können, in wie weit die auf Trennung der Ionen hinarbeitenden Wirkungen mit der Natur des Mediums variiren.

Die Lösungsmittel mit starker dissociirender Kraft zeigen alle Neigung zur Polymerisation im flüssigen Zustand[1]. Dieser Umstand spricht offenbar zu Gunsten der Annahme, dass die elektrolytische Dissociation durch die Association der freien Ionen an die Moleküle des Lösungsmittels befördert wird, eine um so plausiblere Annahme, als, wie wir früher sahen (Ergänzungsband, S. 33), die Ionen sehr leicht geneigt sind, mit Wasser, Ammoniak u. s. w. Molekülverbindungen einzugehen.

Ausser dem Wasser sind als Lösungsmittel für Elektrolyte eingehender untersucht worden die Alkohole[2], Aceton[3], Ameisensäure, Ammoniak und Schwefeldioxyd. In allen findet eine recht erhebliche Dissociation statt. Besonders interessant ist das Verhalten der Ameisensäure als Lösungsmittel, das Zanninovich-Pessarin[4] ausführlich geprüft hat. Salze wie Chlornatrium, Bromnatrium u. s. w. sind in diesem Lösungsmittel nicht viel weniger als in Wasser dissociirt; dagegen leiten die in Wasser stark dissociirten Säuren Trichloressigsäure und Salzsäure in Ameisensäure so gut wie gar nicht; die Salzsäure besteht ausserdem zum grossen Theil aus Doppelmolekeln. Ammoniak als

[1]) Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie **14**, 624 (1894). — Dutoit und Aston, Comptes rend. **125**, 240 (1897).

[2]) z. B. Carrara, Zeitschr. f. phys. Chemie **21**, 680 (1896). — Gazzetta chimica 26, I, 119. — Zelinsky und Krapiwin, Zeitschr. f. phys. Chemie **21**, 35 (1896).

[3]) St. v. Laszczynski, Zeitschr. f. Elektrochemie **2**, 55, 214 (1895). — Carrara, Gazz. chem. 27 (I), 207 (1897).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **21**, 35 (1896).

Lösungsmittel zeigt ebenfalls eine sehr hohe dissociirende Kraft, wie sich aus der Leitfähigkeit ergibt; auch die schnelle gegenseitige Umsetzung von Salzen, die für die Ionenreaktionen in Wasser so charakteristisch ist, finden wir hier wieder[1]. Sehr merkwürdige, zum Theil noch unaufgeklärte Verhältnisse fand Walden[2] bei dem flüssigen Schwefeldioxyd als Lösungsmittel; die meisten Salze zeigen in dieser Substanz gelöst ein sehr bedeutendes Leitvermögen, manche sogar ein höheres als in wässeriger Lösung bei gleicher Temperatur. Freilich stimmen damit Beobachtungen über Siedepunktserhöhung nicht überein, aus welchen z. B. für Jodkalium statt einer Dissociation eine Verdoppelung des Moleküls folgen würde.

Die nichtelektrolytische Dissociation irgend eines polymeren Moleküls hängt ebenfalls stark von der Natur des Lösungsmittels ab, und zwar hat es sich gezeigt, dass für dieselbe die gleiche Reihenfolge der Lösungsmittel gilt wie für die elektrolytische Dissociation. So finden wir, dass im Benzol die Neigung zur Bildung komplexer Moleküle am grössten, im Wasser am kleinsten ist (vergl. Dammer I, S. 313). Es folgt daraus, dass die Dielektrizitätskonstante eines Mediums ganz allgemein für seine Fähigkeit, eine darin gelöste Molekülgattung zu spalten, maassgebend ist, gleichgültig, ob es sich um eine Spaltung in Ionen oder in elektrisch neutrale Bestandtheile handelt.

Abweichungen starker Elektrolyte vom Massenwirkungsgesetz. Während das Massenwirkungsgesetz und die daraus von Ostwald abgeleitete Verdünnungsformel für die Aenderung des Dissociationsgrades eines binären Elektrolyten

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\,v} = k \text{ (vergl. Dammer I, S. 216)}$$

bei einer ausserordentlich grossen Anzahl von organischen Säuren und Basen, also bei schwach dissociirten Elektrolyten, eine sehr gute Uebereinstimmung mit der Beobachtung gibt, versagt dieselbe vollkommen bei stark dissociirten Elektrolyten. Bei den anorganischen Säuren und den Neutralsalzen der einwerthigen Metalle, die ja fast alle stark dissociirt sind, nimmt die nach der Verdünnungsformel berechnete Grösse k mit der Konzentration stark zu; in allen diesen Lösungen wächst also der Dissociationsgrad mit der Verdünnung langsamer als es die Formel verlangt. Es handelt sich hier nicht um Abweichungen von dem Verhalten idealer Lösungen, wie man sie auch sonst bei höheren Konzentrationen, wo die Gasgesetze nicht mehr gelten, beobachtet; denn sonst müssten sich bei gleichen Verdünnungen auch die schwachen Elektrolyten anomal verhalten, was nicht der Fall ist. Man gewinnt den Eindruck, als ob Wasser, in dem sich eine grössere Menge von Ionen befindet, sich verhält wie ein Lösungsmittel von höherer dissociirender Kraft als reines Wasser. Ueber die Ursache dieser Erscheinung ist von verschiedenen Seiten die nicht ganz un-

---

[1] Frankland und Kraus, Amer. Chem. Journ. **21**, 8 (1899); ref. Zeitschrift f. phys. Chemie 32, 179 (1900).

[2] Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899).

wahrscheinliche Vermuthung ausgesprochen worden, dass infolge der durch die Gegenwart der freien Ionen erzeugten Elektrostriktion das Lösungsmittel ebenso verändert wird, wie wenn es unter sehr hohem Drucke stünde.

Hausrath[1]) sucht diesem Einfluss der Ionen dadurch Rechnung zu tragen, dass er zu der konstanten der Verdünnungsformel ein zweites, der Konzentration proportionales Glied addirt, wodurch diese dann folgende Form annimmt:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)v} = k_0 + k\frac{\gamma}{v}.$$

Es wird damit in der That eine gute Uebereinstimmung mit den aus den Messungen des Gefrierpunktes abgeleiteten Werthen für den Dissociationsgrad erzielt.

Eine andere rein empirische Formel ist von Rudolphi[2]) aufgestellt worden; sie lautet:

$$\frac{\gamma^2}{(1-\gamma)\sqrt{v}} = k;$$

(van't Hoff[3]) hat bald darauf gezeigt, dass die Formel

$$\frac{\gamma^3}{(1-\gamma)^2 v} = k$$

eine noch etwas bessere Uebereinstimmung gibt; sie ist auf eine grosse Anzahl von Leitfähigkeitsmessungen mit sehr gutem Erfolg angewendet worden. Eine theoretische Begründung einer dieser Formeln ist bisher noch nicht gelungen.

Es sei noch hervorgehoben, dass die besprochenen Abweichungen vom Verdünnungsgesetz nicht bloss dann hervortreten, wenn man den Dissociationsgrad mit Hülfe der Leitfähigkeit berechnet, sondern auch, wie namentlich Hausrath[4]) zeigte, dann, wenn man Messungen der Gefrierpunktserniedrigung zu Grunde legt. Es geht daraus hervor, dass die vielfach geäusserte Annahme, die Leitfähigkeit gebe uns keine richtigen Werthe für den Dissociationsgrad, weil die Beweglichkeit der Ionen sich stark mit der Konzentration der Lösung ändere, allein zur Erklärung der Anomalien nicht ausreicht.

Die Dissociation des Wassers. Dass das Wasser ebenfalls, wenn auch in sehr geringem Grade, in seine Ionen gespalten ist, hat sich auf verschiedenen Wegen nicht nur qualitativ nachweisen lassen, sondern es ist auch gelungen, den Grad der Dissociation zu bestimmen.

Die an gewöhnlichem destillirten Wasser beobachtete Leitfähigkeit rührt freilich fast nur von den Verunreinigungen desselben her; denn je sorgfältiger man das Wasser reinigt, um so kleiner wird seine Leitfähigkeit. Kohlrausch und Heydweiller[5]) gelang es aber, durch

---

[1]) Dissertation. Göttingen 1901, S. 50.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **17**, 385 (1895).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **18**, 300 (1895).
[4]) l. c.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chemie **14**, 317 (1894). — Wied. Ann. **53**, 209 (1894).

äusserst sorgfältige Reinigung des Wassers zu einem Grenzwerth zu gelangen, der anscheinend nicht überschritten werden kann. Dieser Werth stellt dann die Leitfähigkeit des reinen Wassers dar, welches mittelst der Wasserstoff- und Hydroxylionen die Elektrizität transportirt. Das Reinigungsverfahren bestand der Hauptsache nach im wiederholten Destilliren des Wassers aus einem Platingefäss im Vakuum der Quecksilberluftpumpe. Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten so hergestellten Wassers beträgt $0{,}0384 \cdot 10^{-6}$. Es ist nicht möglich, dies Wasser in Berührung mit Luft zu erhalten, da es dadurch Kohlensäure aufnimmt und dann sehr viel besser leitend wird. Die Leitfähigkeit von reinem Wasser, wie es durch Destilliren oder besser noch durch wiederholtes Ausfrieren erhalten werden kann, das aber vor der Berührung mit Luft nicht geschützt ist, beträgt etwa $2 \cdot 10^{-6}$. Die Zunahme der Leitfähigkeit des reinen Wassers mit der Temperatur ist sehr gross, nämlich 5 % für einen Grad, während die gleiche Grösse bei Salzlösungen und auch bei gewöhnlichem destillirten Wasser nur 2—2,5 % beträgt. Auch dies deutet darauf hin, dass im sorgfältig gereinigten Wasser der Elektrizitätstransport durch eine andere Ionenart vermittelt wird.

Aus der von Kohlrausch und Heydweiller gefundenen Leitfähigkeit lässt sich auch der Dissociationsgrad berechnen; es ist die Leitfähigkeit

$$k = c_0(u + v) = 0{,}0384 \cdot 10^{-6},$$

worin u die Beweglichkeit des Wasserstoffions nach S. 16 318 und v diejenige des Hydroxylions 174 beträgt; daraus berechnet sich c_0, die Ionenconcentration des reinen Wassers pro Liter,

$$c_0 = 0{,}78\ 10^{-7} \text{ bei } 18^0,$$

bei 25^0 findet man dafür $1{,}05 \cdot 10^{-7}$.

Auf anderen vollkommen verschiedenen Wegen sind sehr nahe gleiche Zahlen gefunden worden. So führte die auf Veranlassung von van't Hoff von Wijs[1]) ausgeführte Untersuchung der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats durch reines Wasser ebenfalls zu einer Bestimmung der im Wasser vorhandenen freien Ionen, da diese sowohl durch die vorhandenen Hydroxyl- als Wasserstoffionen in bekanntem Maasse erhöht wird. Wijs fand

$$c_0 = 1{,}2 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$

Ein dritter von Ostwald[2]) zuerst betretener Weg beruht auf der Messung der elektromotorischen Kraft der Säure-Alkalikette. Die Theorie der elektromotorischen Kräfte (s. unten) ermöglicht es, hieraus die Zahl der im Wasser vorhandenen Ionen zu berechnen. Man findet so

$$c_0 = 1{,}19 \cdot 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$

Eine vierte Methode endlich, die zuerst von Arrhenius[3]) an-

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **11,** 805 (1893).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **11,** 521 (1893). — Arrhenius, ebenda 505. — Nernst, ebenda **14,** 155 (1894).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **11,** 805 (1893).

gewendet wurde, beruht auf der sogleich zu besprechenden Theorie der hydrolytischen Spaltung. Sie liefert den Werth

$$c_0 = 1,2 \,.\, 10^{-7} \text{ bei } 25^0.$$

Die Uebereinstimmung der nach diesen vier Methoden erhaltenen Werthe ist ganz vorzüglich.

Offenbar ist bei Wasser noch eine zweite elektrolytische Dissociation möglich, nämlich

$$\overline{\text{OH}} = \overset{=}{\text{O}} + \overset{+}{\text{H}}$$

d. h. das Wasser ist als eine zweibasische Säure aufzufassen. Da nun die Abspaltung des zweiten Wasserstoffatoms bei zweibasischen Säuren immer sehr viel schwieriger erfolgt, als die des ersten, so haben wir auch hier zu erwarten, dass die zweite Stufe der elektrolytischen Dissociation des Wassers äusserst geringfügig ist, dass also Wasser die doppelt negativ geladenen Sauerstoffionen nur in ungeheuer geringer Menge enthält. Näheres über den Grad dieser zweiten Dissociation ist noch nicht bekannt.

Hydrolytische Spaltung. Als hydrolytische Spaltung oder Hydrolyse bezeichnet man den Zerfall eines Neutralsalzes in die freie Säure und die freie Base. Es ist zunächst klar, dass eine merkliche Hydrolyse nicht eintreten kann, wenn wir es mit einem Salz zu thun haben, dessen Anion eine starke Säure und dessen Kation eine starke Base bildet. Denn in diesem Fall ist sowohl die freie Säure als die freie Base zum grössten Theil elektrolytisch dissociirt, da aber das Hydroxylion und das Wasserstoffion sich fast vollständig zu Wasser verbinden, kann nur eine verschwindend kleine Menge freier Säure oder freier Base übrig bleiben. Ist dagegen die Säure schwach, die Base aber stark, wie z. B. beim Natriumacetat, so wird sich in der Lösung des Salzes das Anion der Essigsäure und das Wasserstoffion wegen der geringen Dissociation der Essigsäure in beträchtlicher Menge zu nicht dissociirter Säure verbinden und gleichzeitig freie Base, d. h. ein Gemenge von Natriumionen und Hydroxylionen in gleicher Menge entstehen. Die Lösung des Salzes muss dann wie ein schwaches Alkali reagiren, was ja bekanntlich die Karbonate, Cyanide, Borate der Alkalien und fast alle Salze derselben mit organischen Säuren thun. Von dieser Eigenschaft der Salze schwacher Säuren macht man vielfach Gebrauch, um starke Säuren abzustumpfen. Im Prinzip könnte man durch ein starkes Alkali in genau bestimmter Menge den gleichen Zweck erreichen. Doch ist nicht leicht genau die richtige Menge zu treffen, während z. B. beim Zusatz von Natriumacetat auch ein Ueberschuss nichts schadet. — Bei einigen hydrolytisch gespaltenen Salzen können wir das Nebeneinanderbestehen von freier Säure und freiem Alkali direkt wahrnehmen, z. B. beim Cyankalium die Blausäure durch den Geruch und das Alkali durch die Reaktion auf Pflanzenfarben.

Die Bestimmung des Grades der Hydrolyse hat Shields[1] an mehreren Salzen starker Basen und schwacher Säuren ausgeführt. Er mass die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat, welche der An-

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 167 (1893).

zahl der vorhandenen Hydroxylionen und wegen der fast vollständigen Dissociation der Base auch der Konzentration der Base selbst proportional ist. Der Grad der hydrolytischen Dissociation ergab sich so für die folgenden Salze in $^1/_{10}$ normalen Lösungen bei 25°:

Kaliumcyanid	1,12 %
Natriumcarbonat	3,17 „
Kaliumphenolat	3,05 „
Borax	0,5 „
Natriumacetat	0,008 „

Es ist klar, dass bei Salzen schwacher Basen ebenfalls eine merkliche Hydrolyse vor sich gehen muss. Es zeigt sich dies an der saueren Reaktion der meisten Salze der Schwermetalle, sowie des Ammoniums; bei letzteren gibt sich das freie Ammoniak auch durch seinen Geruch zu erkennen. Diesen Fall der Hydrolyse hat Walker[1]) auf einem ähnlichen Wege untersucht, wie Shields die Hydrolyse der Salze schwacher Säuren.

Die stärkste Hydrolyse haben wir natürlich dann zu erwarten, wenn sowohl die Säure als die Base sehr schwach sind. Es kann dann vorkommen, dass die Salze vollständig zerfallen, namentlich wenn die Säure oder Base unlöslich ist und dadurch die abgespaltene Menge zum grössten Theil unwirksam gemacht wird. So zerfällt das weisse Silberborat in der Wärme unter Abscheidung von Silberoxyd, ebenso zersetzt sich Ferriacetat in verdünnter Lösung beim Kochen praktisch vollständig in Eisenhydroxyd und freie Säure. Ein Beispiel, in dem die Salze schon in der Kälte in jeder erreichbaren Verdünnung vollständig zerfallen, haben wir in dem Verhalten der Salze der dreiwerthigen Metalle gegen Karbonate; es wird hierdurch sofort das Hydroxyd gefällt, weil eben die Hydrolyse der Karbonate dieser Metalle so gut wie vollständig ist.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf ein zum Theil hydrolytisch gespaltenes Salz liefert uns die Gleichung:

$$\frac{\text{Säure} \times \text{Basis}}{\text{Salz}} = \text{konst.}$$

Wir sehen daraus sofort, dass ein Ueberschuss der Säure oder der Base die Hydrolyse zurückdrängt.

Ferner können wir aus dieser Gleichung die Veränderlichkeit der Hydrolyse mit der Verdünnung bei Anwendung reiner Salze, also bei Vermeidung eines Ueberschusses der Säure oder der Base ableiten. Es ist in diesem Fall

$$\text{Säure} = \text{Basis}$$

also

$$\text{Säure} = \text{konst} \sqrt{\text{Salz}},$$

d. h. die Menge der hydrolytisch abgespaltenen Säure ist proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des nicht dissociirten Salzes. Wenn die Hydrolyse nicht sehr stark ist, ist die letztere Grösse von der Gesammtkonzentration nicht merklich verschieden. Es ist also

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie 4, 319 (1889).

dann die Menge der freien Säure proportional der Quadratwurzel aus der Gesammtkonzentration. Der Grad der Hydrolyse, also das Verhältniss des hydrolysirten Salzes zur gesammten Salzmenge, ist dagegen umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus der Konzentration des Salzes. Denn es ist nach der obigen Gleichung

$$\frac{\text{Säure}}{\text{Salz}} = \frac{\text{konst}}{\sqrt{\text{Salz}}}$$

Wie man aus dem Grad der Hydrolyse zu der auf S. 63 angegebenen Zahl für die Dissociation des Wassers kommt, zeigt folgende Rechnung. Shields fand, dass eine 0,1 normale Lösung von Natriumacetat zu 0,008 % hydrolysirt ist. Da die Essigsäure, zumal bei Gegenwart ihrer Salze, sehr wenig, die freie Basis (NaOH) aber so gut wie völlig dissociirt ist, so betragen die Konzentrationen der Essigsäure- und der Hydroxylionen

$$[CH_3 . COOH] = [\overline{OH}] = 0{,}000008 \frac{\text{Mol.}}{\text{Liter.}}$$

Die Menge freier Wasserstoffionen $[\overset{+}{H}]$ ergibt die Gleichung der Dissociation der Essigsäure

$$k[CH_3 . COOH] = [CH_3 . C\overline{OO}][\overset{+}{H}],$$

worin k, die Dissociationskonstante, 0,0000179 beträgt und die Konzentration der negativen Ionen der Essigsäure sehr nahe gleich der des Salzes (0,1) zu setzen ist. Wir finden so

$$\overset{+}{H} = \frac{0{,}0000179 . 0{,}000008}{0{,}1} = 1{,}42 . 10^{-9}$$

$$c_0 = \sqrt{[\overset{+}{H}] . [\overline{OH}]} = \sqrt{1{,}42 . 10^{-9} . 0{,}8 . 10^{-5}} = 1{,}1 . 10^{-7}$$

d. h. reines Wasser ist bei 25° sowohl bezüglich der Wasserstoffionen wie der Hydroxylionen 0,11milliontel normal.

Theorie der Indicatoren[1]. Aus einer Aenderung der elektrolytischen Dissociation, sei es infolge von Verdünnung, sei es infolge fremden Zusatzes, erklären sich viele der sogenannten Farbenreaktionen. Wir sahen bereits S. 46, dass jedes Ion seine bestimmte Lichtabsorption besitzt, und dass diese sich im Allgemeinen ändert, wenn sich das Ion mit einem anderen verbindet.

Auf dieser Erscheinung beruhen die in der Maassanalyse so häufig verwendeten Indikatoren, d. h. Substanzen, die durch den Farbenumschlag die Vollendung einer Reaktion anzeigen. Die in Alkalimetrie und Acidimetrie verwendeten Indikatoren, um die es sich hier handelt, sind schwache Säuren oder Basen, deren Radikal als Ion eine andere Farbe besitzt als im elektrisch neutralen Molekül; jede Säure oder Base, die diese Eigenschaft besitzt, eignet sich zum Indikator, nur muss sie so schwach sein, dass ein sehr geringer Ueberschuss an Wasser-

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie. I, 2. Aufl. 1891, S. 799; Grundlagen der analytischen Chemie. Leipzig 1900, 3. Aufl., Kap. 6.

stoff- oder Hydroxylionen eine grosse Aenderung der Farbe erzeugt. So ist p-Nitrophenol ein saurer Indikator; das nicht dissociirte Molekül dieser Säure ist farblos, ihr negatives Ion ist intensiv gelb gefärbt. Ist Säure in der Lösung zugegen, so wird die ohnehin sehr geringfügige Dissociation des Indikators gänzlich zurückgedrängt und die Lösung wird farblos.

Wird hingegen eine Base hinzugefügt, so bildet sich das stark dissociirte Salz des p-Nitrophenols und die Lösung wird intensiv gelb. Ebenfalls seiner chemischen Natur nach ein saurer Indikator ist Phenolphthaleïn, das im nichtdissociirten Zustand, also bei Gegenwart einer Spur Wasserstoffionen, farblos ist. Sobald aber die Lösung alkalisch wird, bildet sich das weitgehend dissociirte Salz des Phenolphthaleïns und es kommt die intensiv rothe Farbe seines negativen Ions zum Vorschein. Etwas komplizirter liegen die Verhältnisse beim Methylorange, das gleichzeitig die saure Sulfogruppe und die basische Amidogruppe enthält; nach Küster[1]) kommt hier für den Farbenumschlag die basische Gruppe in Betracht; das Ion der Base ist intensiv roth, die nicht dissociirte Base gelb gefärbt.

Die angeführten Erwägungen lassen gleichzeitig erkennen, wann ein Indikator brauchbar ist, d. h. scharfe Farbenumschläge gibt, und wann nicht. Ist er z. B. eine starke oder selbst nur mittelstarke Säure, so wird die Dissociation erst durch einen grossen Ueberschuss von Wasserstoffionen zurückgedrängt werden. Andererseits aber darf er auch keine gar zu schwache Säure sein, sonst würde sich ja bei Ueberschuss von Base das aus der Base und dem Indikator gebildete Salz weitgehend hydrolytisch spalten, d. h. der Farbenübergang würde verwaschen werden. Letzterer Umstand wird um so mehr ins Gewicht fallen, je schwächer die hinzugesetzte Base ist. Phenolphthaleïn ist z. B. eine so schwache Säure, dass ihr Ammoniumsalz sehr stark hydrolytisch gespalten ist, und wenn man daher Ammoniak mit Phenolphthaleïn als Indikator titriren will, so verblasst die rothe Farbe des Anions des Phenolphthaleïns infolge des Zusatzes von Säuren früher als die zugesetzte Säure das vorhandene Ammoniak völlig neutralisirt hat. Eine erheblich stärkere Säure ist p-Nitrophenol, sein Ammoniumsalz ist wenig hydrolytisch gespalten, und der Farbübergang bleibt hier scharf. Man kann also schwache Basen wohl mit p-Nitrophenol, nicht aber mit Phenolphthaleïn als Indikator titriren. Bei der Titration starker Basen gibt Phenolphthaleïn etwas genauere Resultate als p-Nitrophenol, weil die gelbe Farbe des negativen Ions des stärker dissociirten p-Nitrophenols schon auftritt, ehe durch das hinzugesetzte Alkali vollständige Neutralisation erzielt ist, während bei dem viel schwächer dissociirten Phenolphthaleïn die rothe Farbe seiner negativen Ionen erst erscheint, wenn eine äusserst minimale Menge starker Base im Ueberschuss hinzugesetzt ist. — Genau dieselben Betrachtungen gelten natürlich für basische Indikatoren, so dass wir zu folgender Regel für die Verwendung von Indikatoren gelangen: Wegen der Hydrolyse ist das Zusammentreffen einer schwachen Base mit einer schwachen Säure zu vermeiden; sehr schwach saure

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **13,** 136 (1897). — Vergl. auch Winkelblech, Zeitschr. f. phys. Chemie **36,** 569 (1901).

Indikatoren sind daher zur Titration schwacher Basen, sehr schwach basische Indikatoren zur Titration schwacher Säuren unbrauchbar. Als Titrirflüssigkeiten verwende man stets starke Säuren und starke Basen (Salzsäure, Barytwasser). — Ist der benutzte Indikator eine mässig schwache Säure, so bleibt der Farbenumschlag auch bei der Titration schwacher Basen und schwacher Säuren, wenn auch mit einer kleinen Einbusse an Empfindlichkeit, brauchbar.

Bei mehrwerthigen Säuren kann es vorkommen, dass entsprechend der verschiedenen Stärke ihrer sauren Wasserstoffatome je nach der Natur des benutzten Indikators nur einige der Stufen der Dissociation zur Geltung kommen. So kann man Kohlensäure mit Methylorange überhaupt nicht, mit Phenolphthaleïn als einbasische Säure titriren; Phosphorsäure verhält sich bei der Titration mit Methylorange wie eine einbasische, bei der Titration mit Phenolphthaleïn wie eine zweibasische Säure.

Normale und anomale Reaktionen [1]). Die elektrolytische Dissociation der Salze und das unabhängige Verhalten jedes Ions anderen Reagentien gegenüber ist der Grund für die ausserordentliche Vereinfachung und Uebersichtlichkeit der Reaktionen der anorganischen Chemie in verdünnter wässeriger Lösung, also fast aller für die analytische Chemie in Betracht kommenden Reaktionen; wir brauchen das Verhalten der einzelnen Salze gar nicht zu kennen, sondern nur das Verhalten der Ionen; wie in allen Punkten finden wir auch hierin wieder ein additives Verhalten der Lösungen der Elektrolyte.

Es gibt aber viele Fälle, die dem zu widersprechen scheinen. So kennen wir Chlorverbindungen wie die Platinchlorwasserstoffsäure, welche die bekannten Reaktionen auf Chlor, z. B. die Fällung mit Silbernitrat, nicht zeigen. Noch häufiger ist die Erscheinung, dass in der Lösung eines Metallsalzes die sonst für dieses Metall charakteristischen Reaktionen ausbleiben. So können wir im Ferrocyankalium oder im Kaliumsilbercyanid das Schwermetall mit den gewöhnlichen Mitteln nicht ausfällen. Ferner finden wir häufig eine Löslichkeitserhöhung, wo wir nach der Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung eine Erniedrigung erwarten sollten. Beispiele dafür sind Merkurijodid, das sich leicht in überschüssigem Jodkalium, sowie Merkurisulfid, das sich in überschüssigem Schwefelkalium löst, die Hydroxyde von Silber, Kupfer, Zink und vielen anderen Metallen, die durch geringe Mengen Ammoniak gefällt, durch grössere leicht in Lösung gebracht werden, endlich Bleinitrat und Kaliumnitrat, bei denen der Zusatz des einen zu einer gesättigten Lösung des anderen statt einer Erniedrigung eine Erhöhung der Löslichkeit bewirkt.

Die genaue Untersuchung aller dieser Fälle hat ergeben, dass es sich hier nur um scheinbare Anomalien handelt, die ihre Ursache darin haben, dass sich in Lösung das fragliche Ion nicht als freies Ion befindet, sondern als „komplexes“ Ion, d. h. mit irgend welchen anderen Komplexen verbunden. Die Platinchlorwasserstoffsäure spaltet sich in

---

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie **3**, 596 (1889). — Derselbe, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie. Leipzig 1900.

Lösung nicht in Platinionen, Kaliumionen und Chlorionen, sondern gibt nach der Gleichung

$$PtCl_6H_2 = \overline{Pt}\overline{Cl}_6 + 2\overset{+}{H}$$

das komplexe Ion $\overline{Pt}\overline{Cl}_6$; das Kaliumquecksilberjodid liefert ebenfalls ein komplexes Ion nach der Gleichung

$$HgJ_4K_2 = \overline{Hg}\overline{J}_4 + 2\overset{+}{K}.$$

Die Ionen vieler Schwermetalle vermögen Ammoniak zu addiren, woraus sich die Löslichkeit der Hydroxyde in Ammoniak erklärt; so kennen wir den Komplex $\overset{+}{Ag}_2(\overset{+}{N}H_3)_3$ und analoge Komplexe beim Kupfer und Zink.

Die Existenz derartiger Komplexe lässt sich auf die verschiedenste Art nachweisen. Das elektrische Verhalten gibt uns in vielen Fällen Aufschluss; es hat sich gezeigt, dass bei der Elektrolyse von Kaliumplatinchlorid oder Kaliumsilbercyanid die Lösung um die Anode sich an dem Schwermetall anreichert; somit befindet sich letzteres hier nicht als freies Kation, sondern mit irgend einem Komplex verbunden als Anion in Lösung. Andere komplexe Ionen wandern zur Kathode, z. B. die Ammoniakverbindungen, aber auch in diesen Fällen haben wir zahlreiche Mittel zum Nachweis. Manchmal weist eine Veränderung der Farbe auf die Bildung eines neuen Ions hin; so sehen wir aus der intensiv blauen Färbung, die beim Zufügen von überschüssigem Ammoniak zur Lösung eines Kupfersalzes auftritt, dass sich hier ein anderes Ion gebildet hat als das viel weniger gefärbte Cupriion.

In allen Fällen gibt eine Molekulargewichtsbestimmung Aufschluss über die eventuelle Bildung eines komplexen Ions.

Die komplexen Ionen sind natürlich auch mehr oder weniger in ihre Komponenten dissociirt, in der Regel aber nur in sehr geringem Grade. Es lässt sich die Menge der vorhandenen freien Ionen dann bestimmen durch Messungen der elektromotorischen Kraft, wie wir unten sehen werden. Man kann so eine Reihenfolge des Grades der Komplexität aufstellen.

Durch die vorstehenden Entwickelungen gelangen wir zu einer strengen Klassifikation der Doppelsalze. Die eigentlichen Doppelsalze, z. B. der Alaun $(SO_4)_2AlK \cdot 12H_2O$, der Carnallit $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$, zerfallen in der Lösung so gut wie vollständig in die Einzelsalze, und es sind ihre Ionen demnach einfach die der Komponenten. Ganz anders sind die auch bisweilen fälschlich als Doppelsalze, richtig als komplexe Salze bezeichneten Verbindungen wie Kaliumplatinchlorid, Kaliumsiliciumfluorid, Kaliumferrocyanid u. s. w. aufzufassen; diese verhalten sich in der Lösung wie ein einheitlicher Elektrolyt, indem sie ein einziges elektrisch neutrales Molekül und eine Reihe von Ionen liefern; die erwähnten Stoffe sind einfach Salze der Platinchlorwasserstoffsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Ferrocyanwasserstoffsäure u. s. w. und sie enthalten demgemäss nur ungeheuer wenig Platinionen, Chlorionen u. s. w.

Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen gerade die Ionen, wie sie ja auch durchaus den Charakter gesättigter Verbindungen besitzen, im hohen Maasse befähigt zu sein Additionsprodukte zu bilden. Das systematische Studium der komplexen Ionen verspricht daher neues

Licht über die Natur der Verbindungen zu liefern, die sich nicht dem Valenzschema unterordnen; bereits auf S. 34 wurde auf gewisse hier vorkommende Regelmässigkeiten hingewiesen.

III.

Chemische Statik. Heterogene Systeme.

Bildung und Auflösung von Niederschlägen. Die Theorie der Fällungsreaktionen in verdünnten Salzlösungen, die namentlich für die analytische Chemie von ausserordentlicher Wichtigkeit sind, lässt sich auf Grund des Massenwirkungsgesetzes und des daraus abgeleiteten Satzes der Löslichkeitsbeeinflussung von Salzen (vergl. Dammer I, S. 257) vollständig entwickeln. Ein Niederschlag wird offenbar dann auftreten, wenn die Konzentration des nicht dissociirten Antheils irgend eines Salzes den Werth überschreitet, den sie in der gesättigten Lösung desselben hat. Dabei ist vorausgesetzt, dass Uebersättigungserscheinungen ausgeschlossen sind. Ist C_3 die Konzentration des nicht dissociirten Salzes, C_1 und C_2 diejenige seiner beiden Ionen, so muss nach dem Massenwirkungsgesetz

$$KC_3 = C_1C_2.$$

Es ist demnach ein gewisser Minimalwerth des Produktes der Ionen erforderlich, damit eine Fällung eintritt; man bezeichnet diesen Werth als das „Löslichkeitsprodukt". Der Werth desselben ist für die einzelnen Niederschläge je nach der Löslichkeit natürlich sehr verschieden. Der Niederschlag geht umgekehrt in Lösung, sobald das Produkt der Ionenkonzentrationen unter den Werth des Löslichkeitsproduktes sinkt.

Um ein schwerlösliches Salz möglichst weitgehend auszufällen, wird man also zweckmässig einen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzusetzen, um so die Löslichkeit des ausgefällten Stoffes herabzudrücken. Es genügt jedoch, zumal bei sehr schwer löslichen Stoffen, ein sehr geringer Ueberschuss. Beispielsweise ist die Konzentration einer an Chlorsilber gesättigten Lösung bei Zimmertemperatur etwa $\frac{1}{100\,000}$ normal; fügen wir, um Silber auszufällen, Chlorionen auch nur in der Konzentration $\frac{1}{1000}$ normal hinzu, so sinkt die Konzentration der Silberionen, wie aus der obigen Formel ersichtlich, auf $\frac{1}{100\,000\,000}$ [1]). — Merklich löslich ist Bleisulfat, daher die Vorschrift der analytischen Chemie, diese Substanz nicht mit reinem, sondern mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser auszuwaschen, wodurch ihre Löslichkeit bis auf einen praktisch zu vernachlässigenden Betrag herabgedrückt wird.

---

[1]) Hoitsema, Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 272 (1896).

Um einen Niederschlag in Lösung zu bringen, muss man der Lösung etwas zufügen, wodurch das eine Ion addirt und daher seine Konzentration so weit vermindert wird, dass der Werth des Produktes der Ionenkonzentrationen unter dem Werth des Löslichkeitsproduktes bleibt. Es ist selbstverständlich, dass die gleichen Reagentien, die einen Niederschlag auflösen, seine Bildung verhindern, wenn sie vorher zugesetzt werden. — Es sind hier folgende Fälle hervorzuheben:

1. Der zu lösende Niederschlag ist eine Säure; dann kann das eine Ion, das Wasserstoffion, sehr weitgehend durch Zusatz einer Base entfernt werden, deren Hydroxylionen ja mit dem Wasserstoff Wasser bilden. Ist die zu lösende Substanz eine Base, so kann sie durch Säuren gelöst werden (Beispiele: Benzoesäure löst sich leicht in Natronlauge, Kalk in Salzsäure etc.).

2. Wasserstoffionen bezw. Hydroxylionen können in diesen beiden Fällen auch durch Salze sehr schwacher Säuren bezw. sehr schwacher Basen addirt werden. Ein analytisch wichtiges Beispiel hierfür ist das eigenthümliche Verhalten der Magnesiumsalze dem Ammoniak gegenüber; letzteres fällt daraus Magnesiumhydroxyd zum Theil aus, das sich nicht in einem Ueberschuss von Ammoniak, wohl aber in Ammoniumsalzen löst. War die Lösung vor dem Zusatz von Ammoniak stark sauer, so bildet sich natürlich auch Ammoniumsalz, und die Fällung bleibt aus. Früher suchte man dies Verhalten durch die Bildung komplexer Ionen zu erklären. Lovén[1]) zeigte, dass diese Erklärung nicht zutrifft, dass vielmehr das Massenwirkungsgesetz vollkommen ausreicht, um die Erscheinungen zu erklären. Ammoniak enthält so viel Hydroxylionen, dass der Werth des Löslichkeitsproduktes überschritten und das Hydroxyd gefällt wird; setzen wir aber eine grössere Menge Ammoniumionen hinzu, so werden dadurch so viel Hydroxylionen addirt oder mit anderen Worten die Dissociation des Ammoniaks so weit zurückgedrängt, dass das Produkt aus Magnesium- und Hydroxylionen unter dem Werth des Löslichkeitsproduktes bleibt und daher kein Hydroxyd ausfallen kann.

3. Ist der zu lösende Niederschlag das Salz einer schwachen Säure, so werden die Anionen desselben weitgehend von Wasserstoffionen addirt. Beispiel: Calciumkarbonat, Silberacetat u. s. w. lösen sich in starken Säuren. Dagegen lösen sich die Salze starker Säuren, wie Chlorsilber, Baryumsulfat, nicht in verdünnten starken Säuren. — Analog werden die Salze schwacher Basen von starken Basen gelöst.

4. Sehr häufig löst sich ein Niederschlag in Form von komplexen Salzen. Diese sind, wie schon erwähnt, ebenfalls, aber nur zu einem sehr kleinen Bruchtheil, in ihre Ionen gespalten. Es wird also hier in der Regel der Werth des Löslichkeitsproduktes nicht erreicht werden. Chlorsilber löst sich in Ammoniak, weil in der Lösung des dadurch entstehenden komplexen Salzes das Ionenprodukt kleiner ist als das Löslichkeitsprodukt des Chlorsilbers; bei dem sehr viel schwerer löslichen Jodsilber ist das Umgekehrte der Fall. Das komplexe Ion $Ag(CN)_2$ ist ausserordentlich wenig dissociirt, daher löst sich das Jodsilber wieder in Cyankalium. Dagegen fällt Schwefelwasserstoff aus dieser Lösung

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **11**, 404 (1896).

Schwefelsilber aus, offenbar weil dieses so ungeheuer schwer löslich ist, dass das Löslichkeitsprodukt hier schon bei Anwesenheit einer so geringen Menge von Silberionen, wie sie im Cyanid vorliegt, überschritten wird. Dass die Silbersalze in Bezug auf die Konzentration der Silberionen in der That obige Reihenfolge bilden, ergibt die später zu besprechende Messung der elektromotorischen Kräfte.

Aenderung der Löslichkeit durch Salze. Wenn man zu einer gesättigten Lösung irgend einen Zusatz macht, so sollte man erwarten, dass dies keinen Einfluss auf die Löslichkeit hat. Denn nach dem Dalton'schen Gesetz addiren sich die Drucke mehrerer in einem Raum befindlichen Gase einfach, ohne sich zu ändern, und demgemäss wird auch der Druck eines gesättigten Dampfes bei Gegenwart eines anderen Gases, vorausgesetzt, dass dessen Druck nicht zu gross ist, nicht verändert. Die Analogie der Lösungen mit den Gasen würde dann auf eine Unabhängigkeit der Sättigungskonzentration von einem Zusatz schliessen lassen.

Doch sind verschiedene Erscheinungen bekannt, bei denen dies nicht der Fall ist. Besonders auffallend ist die vielfach beobachtete Erniedrigung der Löslichkeit von Nichtelektrolyten in Wasser durch Zusatz von Salzen[1]). Man macht davon beim Prozess des „Aussalzens“ in der Technik und bei der Darstellung organischer Präparate schon seit langem Gebrauch. Durch genauere experimentelle Untersuchung dieser Erscheinung wurde nachgewiesen[2]), dass die Reihenfolge der Salze und die Grössenordnung der Wirkung für die verschiedenen Nichtelektrolyte (Kohlendioxyd, Wasserstoff, Stickstoffoxydul, Aethylacetat, Phenylsulfoharnstoff) die gleiche ist. Am stärksten wirken die Sulfate und Karbonate, schwächer die Chloride, am schwächsten die Nitrate. Ammoniumnitrat erhöht sogar die Löslichkeit des Phenylsulfoharnstoffs. Auch vom Kation hängt die Wirkung ab, wenngleich die Verschiedenheit hier weniger gross zu sein scheint als bei den Anionen: Natriumsalze erniedrigen am stärksten, dann folgen die Kalium- und zuletzt die Ammoniumsalze. Von der Temperatur ist die relative Löslichkeitsänderung unabhängig.

Die Erscheinung weist offenbar darauf hin, dass schon geringe Mengen eines Elektrolyten eine starke Aenderung der Natur des Mediums herbeiführen[3]). Es zeigt sich dies ja auch durch die starke Abnahme der Dichte von Salzlösungen reinem Wasser gegenüber. Ein Zusammenhang mit einer auch aus anderen Gründen zu vermuthenden Addition von Wasser erscheint nicht unwahrscheinlich, zumal da die Salze, die im festen Zustand grosse Neigung zur Bildung von Hydraten haben, auch eine starke Löslichkeitserniedrigung bewirken.

---

[1]) Setschenow, Zeitschr. f. phys. Chemie **4**, 117 (1889). — Ann. chim. phys. (6) **25**, 226 (1892). — Steiner, Wied. Ann. **52**, 275 (1894). — Gordon, Zeitschr. f. phys. Chemie **18**, 1 (1895). — Roth, Zeitschr. f. phys. Chemie **24**, 114 (1897). — Euler, Zeitschr. f. phys. Chemie **31**, 360 (1899). — Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chemie **33**, 401 (1900).

[2]) Euler und Rothmund, l. c.

[3]) Eine thermodynamische Theorie dieser und anderer bei Salzlösungen auftretenden Anomalien ist von Nernst in der Zeitschr. f. phys. Chemie **38**, 487 (1901) entwickelt worden.

IV.

Chemische Kinetik.

Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Aus der von van't Hoff gegebenen Formel (Dammer I, S. 321)

$$\ln K = -\frac{A}{T} + C$$

folgt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit in geometrischer Progression zunimmt, wenn die Temperatur in arithmetischer Progression steigt. Es wird also eine Steigerung der Temperatur beispielsweise um 10° immer eine gleiche prozentische Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich bringen. Dies Gesetz lässt uns gleichzeitig erkennen, wie ausserordentlich schnell die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zunimmt.

Sehr auffallend ist nun, dass die Zunahme der Geschwindigkeit mit der Temperatur für die verschiedensten Reaktionen nahe gleich gross ist. Eine Temperaturerhöhung um 10° bringt eine Steigerung der Geschwindigkeit auf den zwei- bis dreifachen Werth, wie folgende Beispiele zeigen[1]:

Reaktion	Quotient für 10°
Aethylacetat + Natriumhydroxyd	1,89
Acetamid + Wasser	2,12
$KClO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4$	2,44
Natriummonochloracetat + Natriumhydroxyd	2,54
Natriumäthylat + Jodmethyl	3,34
Verwandlung von Diazoamido- in Amidoazobenzol	3,48
Inversion des Rohrzuckers	3,63
Kohlenoxysulfid + Wasser	3,68

Bei Reaktionen, die bei sehr hohen Temperaturen beobachtet wurden, wie bei der Zersetzung des Arsen- und Phosphorwasserstoffs, fand man einen wesentlich kleineren Quotienten (1,2). Eine enorm starke Erhöhung der Geschwindigkeit bei zunehmender Temperatur fand Tammann[2]) für die Spaltung von Salicin und Amygdalin unter dem Einfluss von Enzymen; die Geschwindigkeit wird hier mehr als versiebenfacht, wenn die Temperatur um 10° steigt; doch sind das Reaktionen, die sich auch in ihrem sonstigen Verlauf von anderen Hydrolysen unterscheiden.

---

[1]) van't Hoff, Vorlesungen über theor. und phys. Chemie. Braunschweig 1898, I, S. 225.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **18**, 433 (1895).

Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Bei Gasen ist der Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit leicht zu berechnen. Eine Aenderung des Druckes bringt eben eine Aenderung der Konzentration mit sich, und die Wirkung derselben ist nach den Sätzen über Verlauf und Mechanismus einer Reaktion (Dammer I, S. 387) leicht zu ermitteln.

Bei einer monomolekularen Reaktion ist die in der Zeiteinheit eintretende Konzentrationsänderung

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x).$$

Erhöhen wir den Druck auf das n-fache, so werden auch die Konzentrationen n-mal so gross; es sind also die Grössen x und A mit n zu multipliziren.

Der prozentische Umsatz, d. h. das Verhältniss der umgewandelten zur Gesammtmenge wird aber dadurch nicht geändert. Der Druck ist also hier ohne Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn wir darunter den in der Zeiteinheit umgewandelten Bruchtheil der Gesammtmenge verstehen.

Anders liegt die Sache bei bimolekularen Reaktionen. Hier ist

$$\frac{dx}{dt} = K(A - x)(B - x).$$

Wenn wir den Druck und also die Konzentration auf das n-fache erhöhen, so wird die in der Zeiteinheit eintretende Konzentrationsänderung n^2-mal so gross und der in der Zeiteinheit umgewandelte Bruchtheil der Gesammtmenge, deren Konzentration selbst auf das n-fache erhöht worden ist, n-mal so gross. Hier steigt also die Reaktionsgeschwindigkeit dem Druck proportional.

Allgemein lässt sich in analoger Weise zeigen, dass bei einer Reaktion, an der sich m Molekülgattungen betheiligen, die Geschwindigkeiten sich wie die m—1ten Potenzen der Drucke verhalten.

Einen experimentellen Beweis für das Angeführte liefert die Untersuchung von Bodenstein[1]) über die Zersetzung des Jodwasserstoffs, also eine bimolekulare Reaktion. Dass hier die Geschwindigkeit proportional dem Druck sich ändert, geht aus folgender Tabelle, die sich auf die Messungen im Schwefeldampf, also bei 518°, bezieht, hervor.

Druck	Geschwindigkeitskonstante
½ Atmosphäre	0,00266
1½ „	0,00820
2 „	0,01143

Wie sich in Lösungen die Reaktionsgeschwindigkeit ändert, lässt sich nicht voraussagen, doch kann man von vornherein erwarten, dass der Druckeinfluss hier sehr viel kleiner ist als bei Gasen. Der Versuch hat ergeben, dass durch einen Druck von 100 Atmosphären die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers um etwa 1% vermindert, die Verseifungsgeschwindigkeit von Estern dagegen um 4% erhöht wird[2]).

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **13**, 116 (1894).
[2]) Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chemie **20**, 168 (1896).

Die Aenderung des Dissociationsgrades der als Katalysator zugesetzten Salzsäure kann also nicht die Ursache sein; es scheint vielmehr eine spezifische Druckempfindlichkeit der einzelnen Reaktionen zu existiren, die übrigens mit der Verschiebung des Gleichgewichts durch Druck nichts zu thun hat.

Vom praktischen Standpunkt ist dazu zu bemerken, dass der Druckeinfluss bei Flüssigkeiten wohl fast immer als verschwindend klein anzusehen ist. Dass das Erhitzen eines Reaktionsgemisches in zugeschmolzenen Röhren eine sehr bedeutende Erhöhung der Geschwindigkeit bewirkt, darf somit nicht auf den direkten Einfluss des erhöhten Druckes zurückgeführt werden, sondern ist lediglich eine Wirkung der hohen Temperatur, die sich nur in geschlossenen Gefässen erreichen lässt.

Reaktionsfähigkeit des Sauerstoffs. Der Sauerstoff, bei hoher Temperatur eines der reaktionsfähigsten Elemente, ist bei gewöhnlicher Temperatur auffallend inaktiv, nicht etwa weil die Affinität, sondern weil die Reaktionsgeschwindigkeit zu gering ist. Nur eine beschränkte Anzahl von Stoffen, die freiwillig oxydirbaren oder autoxydablen Stoffe sind schon bei gewöhnlicher Temperatur befähigt, sich mehr oder weniger energisch mit Sauerstoff zu verbinden. Dahin gehören die Alkalimetalle, besonders die mit höherem Atomgewicht, wie Rubidium und Caesium, die Derivate der schwefligen und hydroschwefligen Säure, fein vertheilte Metalle, ferner solche Metalloxydverbindungen, welche noch in einer höheren Oxydationsstufe auftreten können, besonders aber viele organische Substanzen, wie die Alkylverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons, Zinks, die Aldehyde, zahlreiche ätherische Oele, wie Terpentinöl u. s. w.[1]).

Bei ihrer freiwilligen Oxydation zeigen nun diese Substanzen die bemerkenswerthe Erscheinung, dass sie anderen gleichzeitig anwesenden, jedoch für sich allein durch gasförmigen Sauerstoff nicht oxydirbaren Stoffen die Verbindung mit Sauerstoff ermöglichen. Man schrieb daher diesen Körpern die Fähigkeit zu, den Sauerstoff in einen besonders aktiven Zustand zu versetzen, ihn zu „aktiviren". Auch praktische Anwendung fand die genannte Thatsache, z. B. beim Bleichen von Geweben, Papierstoffen u. s. w. mit Terpentinöl.

Die meisten früheren Forscher auf diesem Gebiet waren der Ansicht, dass die Aktivirung auf der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon und ein hypothetisches Antozon oder auf dem Zerfall der Sauerstoffmoleküle in freie Atome beruhe. M. Traube[2]) wies nach, dass bei solchen Oxydationsprozessen, besonders bei der Oxydation fein vertheilter Metalle bei Gegenwart von Wasser, Wasserstoffsuperoxyd entstehe, welches dann weitere Oxydation bewirkt. Van't Hoff[3]) und Jorissen[4]) untersuchten die Erscheinungen quantitativ und fanden, wie theilweise schon früher Schönbein[5]) und Traube[6]), dass der

---

[1]) Vergl. Bodländer, Langsame Verbrennung. Stuttgart 1899. Daselbst auch eine ausführliche Literaturzusammenstellung.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **15**, 644 (1888).

[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **16**, 411 (1895).

[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **22**, 34 (1897).

[5]) Journ. f. prakt. Chemie **93**, 25 (1884).

[6]) Ber. d. d. chem. Ges. **26**, 1471 (1893).

autoxydable Stoff ebensoviel Sauerstoff aktivirt, als er selbst bei der Bildung seines Oxydationsproduktes aufnimmt, und dass infolge dessen autoxydable und nicht autoxydable Substanzen gleich viel Sauerstoff aufnehmen. Sie suchten diese Erscheinung durch Spaltung des Sauerstoffmoleküls in entgegengesetzt geladene Atome zu deuten.

Nach den wichtigen Untersuchungen von Engler und Wild[1]) sind jedoch die bei der Autoxydation auftretenden Erscheinungen dahin zu erklären, dass der autoxydable Körper sich nicht mit einzelnen Sauerstoffatomen, sondern mit halb aufgespaltenen Sauerstoffmolekülen — O — O — zu Superoxydverbindungen vom Typus des Wasserstoffsuperoxyds, also von der Konstitution

$$\begin{array}{l} -R-O \\ \quad\;\;\; | \\ -R-O \end{array} \quad \text{oder} \quad -R\begin{array}{l} \diagup O \\ \quad | \\ \diagdown O \end{array}$$

vereinigt. Diese Superoxyde können wie das Wasserstoffsuperoxyd selbst, ein Sauerstoffatom an andere oxydable Substanzen abgeben, indem sie selbst hierbei in die beständigeren einfachen Oxyde R_2O bezw. RO übergehen. Der aktivirte Sauerstoff ist also nicht Sauerstoff in Gestalt freier Atome, sondern es ist chemisch gebundener, aber leicht spaltbarer Sauerstoff. Die Beständigkeit der Superoxydverbindungen ist verschieden und durch die Natur der Radikale R bedingt. Einige, wie die durch Oxydation der Alkalimetalle entstehenden Superoxyde, das durch Oxydation von Wasserstoff (im Wasserstoffpalladium) entstehende Wasserstoffsuperoxyd, ferner die durch Oxydation der Aldehyde entstehenden Superoxyde der Säureradikale, Acetylsuperoxyd, Benzoylsuperoxyd, sind leicht zu isoliren, andere sind weniger beständig. Vermuthlich entsteht auch bei der Oxydation des Phosphors ein besonders leicht zersetzliches Superoxyd, welches spontan Sauerstoff abgibt, durch dessen sofortige Vereinigung mit einem Sauerstoffmolekül dann Ozon gebildet wird.

Die von van't Hoff und Jorissen gefundene Regel über die von dem autoxydablen und dem nicht autoxydablen Stoff aufgenommene Sauerstoffmenge gilt nur für den Fall, dass das aus dem Superoxyd entstehende niedrigere Oxyd seinerseits beständig ist und sich nicht selbst weiter oxydirt. Vermag jedoch das niedrigere Oxyd seinen Sauerstoff auch noch abzugeben, so wird der ursprüngliche autoxydable Stoff zurückgebildet, und es können dann, scheinbar infolge einer katalytischen Wirkung, beliebige Mengen anderer Substanzen oxydirt werden.

Katalyse[2]). Im Vorausgehenden waren wir bei Besprechung der Zersetzung von Estern und der Inversion des Rohrzuckers der auffallenden Thatsache begegnet, dass diese Reaktionen bei Gegenwart von Säuren mit einer bedeutend erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit vor sich gehen. Nach Berzelius bezeichnet man diese Erscheinung als Katalyse; man versteht darunter allgemein *die durch die Anwesenheit gewisser Stoffe, die an dem Vorgang nicht theilneh-*

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1669 (1897).

[2]) Einen Ueberblick über die katalytischen Erscheinungen gibt Ostwald in einem Vortrag auf der Hamburger Naturforscherversammlung, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 995 (1891).

men, bewirkte Erhöhung der Geschwindigkeit einer Reaktion, die auch ohne dieselben vor sich gehen würde. Säuren und Basen scheinen bei allen unter Wasseraufnahme oder -abspaltung vor sich gehenden Reaktionen katalytisch zu wirken, und zwar ist ihre Wirkung proportional der Konzentration der Wasserstoff- bezw. Hydroxylionen. Eine der am längsten bekannten und technisch wichtigsten Katalysen ist die Beschleunigung, welche die Oxydation des Schwefeldioxyds durch Sauerstoff zu Schwefelsäure bei Gegenwart von Stickstoffoxyden erfährt. Ein anderes bekanntes Beispiel einer Katalyse ist die ausserordentliche Erhöhung der Geschwindigkeit der Verbrennung von Wasserstoff und von Schwefeldioxyd bei Gegenwart von fein vertheiltem Platin. Endlich seien noch erwähnt die interessanten Versuche von Dixon[1]) und Baker[2]), welche zu dem Ergebniss führten, dass eine grosse Anzahl von Gasreaktionen, wie die Verbrennung von Kohlenoxyd, die Dissociation des Salmiakdampfes, die Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf Schwermetallsalze, bei Abwesenheit von Wasserdampf vollständig ausbleiben.

Es gibt aber auch eine „negative“ Katalyse, d. h. eine Verlangsamung einer Reaktion durch einen Zusatz. Ein sehr drastisches Beispiel hierfür liefert eine Untersuchung von Bigelow[3]). Derselbe zeigte, dass die Oxydation des Natriumsulfits durch Sauerstoff schon durch sehr geringe Zusätze organischer Substanzen, wie Mannit, Benzylalkohol, Benzaldehyd, in so hohem Grade verlangsamt wird, dass sie praktisch vollständig zum Stillstand kommt. Die Verlangsamung ist so enorm gross, dass sie z. B. in Lösungen von Mannit von der Konzentration $\frac{1}{160\,000}$ normal noch deutlich wahrnehmbar war.

Ein Katalysator kann natürlich nicht die Affinität eines Vorgangs beeinflussen. Denn das würde dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik widersprechen, nach welchem bekanntlich die durch die maximale Arbeit messbare Affinität bei einem isothermen Vorgang nur vom Anfangs- und Endzustand abhängt. Die Wirkung eines Katalysators erstreckt sich also nicht auf die treibende Kraft einer Reaktion, sondern auf den ihrem Fortschreiten entgegenwirkenden Widerstand, wie schon Helmholtz[4]) erkannte.

Da der Katalysator an der Reaktion selbst nicht theilnimmt, so wird durch seine Gegenwart die Gleichgewichtskonstante nicht verändert. Diese ist nun nach dem früheren (Dammer I, S. 193) gleich dem Verhältniss, in dem die beiden Konstanten der Reaktionsgeschwindigkeit für den Vorgang in der einen und der anderen Richtung zu einander stehen. Ein Katalysator muss also immer auch die Geschwindigkeit der umgekehrten Reaktion verändern. Wird z. B. durch irgend einen Zusatz die Bildungsgeschwindigkeit eines Stoffes erhöht, so muss durch den gleichen Zusatz auch seine Zersetzungsgeschwindigkeit zunehmen. Ein Beispiel dafür ist die bekannte Thatsache, dass bei Gegenwart von Säuren sowohl die Bildung

---

[1]) Trans. Roy. Soc. **175**, 617 (1884); Journ. Chem. Soc. **49**, 94 u. 384 (1886).
[2]) Journ. Chem. Soc. 1894, 603—610.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **26**, 493 (1898).
[4]) Erhaltung der Kraft 25.

als die Verseifung von Estern mit erhöhter Geschwindigkeit vor sich geht. Auch die Beobachtung von Baker, dass bei Abwesenheit von Wasserdampf einerseits gasförmiges Chlorammonium sich nicht dissociirt, andererseits trockenes Ammoniak sich nicht mit Chlorwasserstoff verbindet, erklärt sich von diesem Gesichtspunkt.

Eine allgemeine Theorie der katalytischen Erscheinungen existirt zur Zeit nicht. Man hat zur Erklärung derselben sehr häufig die Entstehung von Zwischenprodukten herangezogen, die aus dem Katalysator und der reagirenden Substanz entstehen. Diese Zwischenprodukte, deren Existenz in vielen Fällen nachgewiesen wurde, sollten dann weiterhin zerfallen in den Katalysator und das Reaktionsprodukt. So hat man in dem Prozess der Schwefelsäuredarstellung die Wirkung der Stickstoffoxyde dadurch zu erklären gesucht, dass man annahm, aus dem Gemenge von Schwefeldioxyd, Stickstoffoxyden und Luft entstehe zunächst Nitroschwefelsäure $SO_2 \begin{matrix} -OH \\ -NO_2 \end{matrix}$, welche dann durch Wasser in Schwefelsäure und salpetrige Säure zersetzt werde. Wenn die Geschwindigkeiten derartiger Zwischenreaktionen grösser sind als die Geschwindigkeit des gesammten Umsatzes, so lassen sich derartige Erklärungsversuche durchführen; ein sicherer Beweis für diese Theorie der Katalyse ist in keinem Fall erbracht, in vielen Fällen jedoch erscheint sie recht plausibel. Keinesfalls aber dürfte es möglich sein, alle katalytischen Vorgänge von diesem Gesichtspunkt aus zu deuten.

Bei den Katalysen in heterogenen Systemen, namentlich bei der Beschleunigung der Gasreaktionen durch Platin, ist es sehr wahrscheinlich, dass sie mit der Lösung der Gase im Metall in Zusammenhang stehen.

Die kolloidalen Metalllösungen wirken nach den Beobachtungen von Bredig[1]) ebenso wie das Metall selbst. Die Wirkung auf die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds ist noch in einer Verdünnung der kolloidalen Platinlösung von $\frac{1}{70\,000\,000}$ Mol im Liter merklich. Durch ihre katalytische Wirksamkeit erinnert eine kolloidale Platinlösung in vieler Hinsicht an organische Fermente, weshalb Bredig sie ein „anorganisches Ferment“ nannte. Besonders auffallend tritt diese Analogie hervor in der Veränderung ihrer Wirksamkeit mit der Zeit, der Temperatur und der Möglichkeit, sie durch Stoffe, die den Organismen gegenüber sich als starke Gifte erweisen, wie Schwefelwasserstoff, Blausäure etc. ebenfalls zu „vergiften“, d. h. unwirksam zu machen.

---

[1]) Anorganische Fermente. Leipzig 1900. — Zeitschr. f. phys. Chemie **31**, 258 (1899).

IV.

Die Umwandlungen der Energie.

I.

Elektrochemie.

Die freien Ionen und ihre Reaktionen. Nach dem Faradayschen Gesetz sind die mit einem Grammäquivalent irgend eines Elementes oder Radikals verbundenen Elektrizitätsmengen gleich gross; die an einem Grammatom haftenden Elektrizitätsmengen sind also ebenfalls gleich gross oder einfache Vielfache derselben Grösse. Es liegen demnach hier Verhältnisse vor, die vollkommen an das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen erinnern. Wir können nun in Anknüpfung an die von Helmholtz[1]) ausgeführten Ideen, welcher zuerst die Vorstellung von positiven und negativen Atomen der Elektrizität entwickelte, noch einen Schritt weiter gehen, indem wir die Verbindungen der Elektrizität mit anderen Atomen ganz wie eine chemische Verbindung und die positive und negative Elektrizität selbst als eine Art neue Elemente auffassen [2]). Die Atomgewichte dieser beiden Elemente, die wir als das positive und negative Elektron bezeichnen, müssen wir als so klein ansehen, dass sie für die chemischen Erscheinungen praktisch nicht in Betracht kommen. Als Symbol können wir die Zeichen $\oplus$ und $\ominus$ einführen. Wir haben dann z. B. das Chlorion mit dem Symbol Cl $\ominus$, das Wasserstoffion mit dem Symbol H $\oplus$ zu bezeichnen. Durch diese Bezeichnung tritt gleichzeitig hervor, dass wir in den Ionen etwas von den freien Atomen ganz Verschiedenes, nämlich gesättigte Verbindungen mit dem Elektron sehen. In der That sind ja auch die Eigenthümlichkeiten des freien Chlors oder freien Wasserstoffs ganz andere als die der aus ihnen entstehenden Ionen. Auf ein anderes Gebiet, in dem die Analogie

---

[1]) Die neuere Entwickelung von Faraday's Ideen über Elektrizität (1881); Vorträge und Reden, 4. Aufl., Bd. II, S. 251; Ges. Abh. III, S. 97.

[2]) Vergl. hierüber besonders Nernst, Ueber die Bedeutung elektrischer Methoden und Theorien für die Chemie. Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung zu Hamburg 1901. Göttingen 1901.

der Ionen mit gesättigten Verbindungen ebenfalls sehr deutlich zum Vorschein kommt, ist oben auf S. 34 bei Besprechung der Untersuchungen von Werner über die komplexen Salze hingewiesen worden.

Mit Anwendung der erwähnten Symbole für die Elektronen können wir dann die Reaktionen bei der Elektrolyse genau so wie andere chemische Reaktionen formuliren. Wir erhalten so z. B. folgende, ohne Weiteres verständliche Reaktionsgleichungen:

$$2\overline{OH} + 2\oplus = H_2O + \frac{1}{2} O_2$$

$$2CH_3 . \overline{COO} + 2\oplus = C_2H_6 + 2CO_2$$

$$\overline{Cl} + \oplus + Ag = AgCl$$

$$\overset{++}{Zn} + 2\ominus + 2H_2O = Zn(OH)_2 + H_2$$

$$\overline{Cl} + \oplus + FeCl_2 = FeCl_3$$

$$2\overset{+}{H} + 2\ominus + H_2O_2 = 2H_2O.$$

Alle diese Reaktionen können wir als die Einwirkung positiver oder negativer Elektrons auf den Elektrolyten auffassen; Eintritt von negativen Elektrons in die Reaktion bedeutet, dass der Vorgang an der Kathode stattfindet, woselbst sich die positiven Ionen (Kationen) abscheiden, und entsprechend bedeutet der Eintritt positiver Elektrons, dass der Vorgang an der Anode sich abspielt. Die Zahl der Elektrons, die in Reaktion treten, gibt uns gleichzeitig die Anzahl F — so bezeichnet man neuerdings die mit einem Grammäquivalent verbundene Elektrizitätsmenge, nämlich 96540 Coulombs —, welche die betreffende elektrochemische Reaktion benöthigt.

Normalelemente. Zur Messung der elektromotorischen Kraft verwendet man jetzt meistens die Poggendorff'sche Kompensationsmethode, welche auch Elemente zu messen gestattet, deren elektromotorische Kraft sich bei Stromentnahme stark ändert, da hier während der Messung das Element stromlos ist. Da die Methode auf einer Vergleichung von zwei Elementen beruht, muss ein Normalelement von bekannter elektromotorischer Kraft zur Verfügung stehen. Dazu verwendet man jetzt fast ausschliesslich die Elemente von Clark und Weston, die sehr konstant sind und sich leicht reproduziren lassen, wie die in der physikalisch-technischen Reichsanstalt ausgeführten Versuche[1]) beweisen. Das Clarkelement ist nach folgendem Schema zusammengesetzt:

Hg	$HgSO_4$ fest	Lösung von $ZnSO_4$	$ZnSO_4 + 7H_2O$ fest	Zn

Da die Lösung in Bezug auf 2 Stoffe gesättigt ist, ist ihre Konzentration und somit die elektromotorische Kraft des Elements eindeutig bestimmt und kann sich beim Stromdurchgang in der einen oder an-

[1]) Kahle, Wied. Ann. **51**, 174 (1894). — Jäger und Wachsmuth, Wied. Ann. **59**, 575 (1896). — Jäger und Kahle, Wied. Ann. **65**, 926 (1898).

deren Richtung nicht ändern. Die elektromotorische Kraft des Clarkelementes bei t^0 ist

$$E_t = 1{,}433 - 0{,}0012\,(t - 15)\ \text{Volt}.$$

Ein Nachtheil ist der hohe Temperaturkoeffizient des Elementes. Das Westonelement hat diesen Nachtheil nicht, und daher wird es in neuerer Zeit meistens vorgezogen. Es unterscheidet sich vom Clarkelement nur dadurch, dass es an Stelle des Zinks und Zinksulfats Cadmium und Cadmiumsulfat enthält. Die Kraft des Westonelementes ist

$$E_t = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20)\ \text{Volt}.$$

Elektromotorische Kraft und Affinität. Wenn ein galvanisches Element Strom liefert, so stammt die Arbeit des Stromes von der chemischen Energie des Vorgangs in dem Element. Wenn also das Element umkehrbar ist, so ist seine elektromotorische Kraft ein Maass für die maximale Arbeit, die der chemische Vorgang leisten kann; letztere ist aber gleich der Abnahme der freien Energie oder, wie wir auch sagen können, der Affinität des betreffenden Prozesses (vergl. Dammer S. 331). Wir können also die elektromotorische Kraft jeder beliebigen galvanischen Kombination durch Rechnung finden, wenn wir die Affinität der stromliefernden Reaktion kennen, und umgekehrt. Dies ist zunächst der Fall bei den sogenannten Konzentrationsketten, bei denen der stromliefernde Prozess lediglich in einer Vermischung von Lösungen verschiedener Konzentration besteht. Eine Berechnung der Kraft derartiger Konzentrationsketten wurde zuerst 1877 von Helmholtz durchgeführt; taucht man zwei Kupferelektroden in zwei mit einander kommunizirende Lösungen eines Kupfersalzes, so löst sich in dieser Kette in der verdünnteren Lösung Kupfer auf, während es sich aus der konzentrirteren niederschlägt; als stromliefernden Prozess erhalten wir daher keinen anderen Vorgang als Konzentrationsänderungen der die beiden Elektroden umspülenden Lösungen. Wir haben aber noch einen anderen Weg, um die bei diesem Vorgang gewinnbare maximale Arbeit zu berechnen; wir können nämlich den Ausgleich der Konzentrationen auch durch isotherme Destillation des Lösungsmittels vor sich gehen lassen. Da die Abnahme der freien Energie auf diesem Weg die gleiche sein muss wie bei dem elektrischen Prozess, so kann man aus den Dampfspannungen der Lösungen die elektromotorische Kraft des Konzentrationselementes berechnen, was die Erfahrung gut bestätigte[1]). Später hat Nernst[2]) gezeigt, wie man durch Anwendung der Gesetze des osmotischen Druckes die elektromotorische Kraft einer Kette mit zwei beliebigen verdünnten Lösungen durch die Konzentrationen der Ionen ausdrücken kann (vergl. das folgende Kapitel).

Im Bleiaccumulator haben wir einen einfachen und praktisch wichtigen Fall, auf den wir die obigen Betrachtungen anwenden können, wie F. Dolezalek[3]) nachgewiesen hat. Der stromliefernde Prozess

---

[1]) Moser, Wied. Ann. **14**, 61 (1881).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **4**, 129 (1889).
[3]) Wied. Ann. **65**, 894 (1898). Vergl. ferner die von dem gleichen Autor verfasste Monographie: Die Theorie des Bleiaccumulators. Halle 1901.

besteht hier, wie schon Planté vermuthete und wie man jetzt als sicher festgestellt ansehen kann, in dem chemischen Vorgang

$$PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O.$$

Beim Laden des Accumulators wird an der Anode Bleisuperoxyd, an der Kathode Blei gebildet; der Vorgang findet also in der Richtung von rechts nach links statt und die Schwefelsäure nimmt an Stärke zu. Beim Entladen wird umgekehrt Bleisulfat gebildet und die Konzentration der Säure nimmt ab. Eine Messung der letzteren gibt also einen Anhaltspunkt dafür, wie stark der Accumulator entladen ist.

Schaltet man zwei Accumulatoren mit Schwefelsäure von verschiedener Konzentration, die im ersten stärker sein soll als im zweiten, gegen einander, so wird durch den hindurchgehenden Strom in dem einen ebensoviel Blei und Bleisuperoxyd gebildet, wie in dem anderen verbraucht wird, und es verschwindet ebensoviel $PbSO_4$, als in dem anderen entsteht. Der Vorgang, der im Ganzen stattfindet, besteht lediglich darin, dass, wenn 1 F hindurchgeht, 1 Mol Schwefelsäure vom ersten zum zweiten und 1 Mol Wasser vom zweiten zum ersten übergehen. Wir können nun die bei diesem Vorgang gewinnbare maximale Arbeit auch berechnen durch isotherme reversible Destillation von 1 Mol Schwefelsäure vom ersten zum zweiten und 1 Mol Wasser vom zweiten zum ersten Accumulator. Sind π_1 und π_2 die Partialdrucke der Schwefelsäure, p_1 und p_2 diejenigen des Wassers über der Säure des ersten bezw. zweiten Accumulators, so ist die Arbeit, die bei der Ueberführung von 1 Mol beider Dämpfe von dem Druck π_1 auf π_2, bezw. p_2 auf p_1 gewonnen werden kann,

$$A = RT\left(\ln\frac{\pi_1}{\pi_2} + \ln\frac{p_2}{p_1}\right).$$

Die Werthe von π_1 und π_2 sind nicht direkt bekannt. Sie lassen sich auf einem Umwege, auf den hier nicht näher eingegangen werden kann, aus den Dampfspannungen des Wassers berechnen. Setzt man die durch Destillation gewonnene Arbeit gleich der auf elektrischem Wege gewonnenen, so findet man für den Unterschied der elektromotorischen Kräfte zweier Accumulatoren ΔE bei der Temperatur T den Ausdruck [1])

$$\Delta E = 0{,}110 \,.\, 10^{-4}\, T\left(n_2 \log p_2 + 18 \log\frac{p_2}{p_1} - n_1 \log p_1 - \int_{n_1}^{n_2} \log p\, dn\right),$$

worin n_1 und n_2 die Anzahl Gramm Wasser bedeuten, die in der Accumulatorsäure auf 1 Mol Schwefelsäure kommen.

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der Berechnung und Beobachtung angegeben.

---

[1]) Ueber die Details der Rechnung vergl. Dolezalek l. c.

Elektromotorische Kraft von Accumulatoren mit verschieden starker Säure:

Dichte der Säure	n	Dampfdruck p mm Hg	Elektromotorische Kraft in Volt	
			ber.	gef.
1,496	69,88	0,796	2,27	2,29
1,415	95,16	1,438	2,18	2,19
1,279	175,58	2,900	2,05	2,05
1,140	415,8	4,150	1,93	1,93
1,028	2408,4	4,574	1,83	1,82

Man sieht aus der vorzüglichen Uebereinstimmung, dass die Voraussetzung der Rechnung, dass es sich um den angegebenen umkehrbaren Vorgang handelt, erfüllt ist. Damit ist auch gezeigt, dass alle Theorien des Accumulators, bei denen nicht umkehrbare Vorgänge, wie die Zersetzung der Ueberschwefelsäure u. s. w., für die Entstehung des Stroms von Bedeutung sein sollen, hinfällig sind. Da der Vorgang im Accumulator umkehrbar ist, müsste theoretisch sämmtliche hineingeschickte Energie wieder daraus zu gewinnen sein. Wenn in der Praxis immer ein nicht unbeträchtlicher Verlust an Energie vorkommt, indem die zur Ladung erforderliche Spannung höher ist als die bei der Entladung benutzbare, so rührt dies daher, dass der Accumulator aus praktischen Gründen mit ziemlich hohen Stromstärken geladen und entladen wird. Dadurch wird beim Laden die Säure in der nächsten Umgebung der Platten sehr konzentrirt und damit die Spannung höher, als der mittleren Konzentration entspricht. Beim Entladen tritt der umgekehrte Vorgang ein, der einen Verlust an Spannung bedingt.

Als Beispiel, wie sich die elektromotorische Kraft zur Affinitätsmessung von im engeren Sinne chemischen Vorgängen verwerthen lässt, wollen wir betrachten ein Element von folgender Zusammensetzung[1]):

$$Hg \mid HgO \mid KOH \mid O_2.$$

Da das O_2, wie später näher erörtert werden soll, genau wie ein Metall als Ion in Lösung gehen kann, so haben wir hier als stromliefernden Prozess die Oxydation des Quecksilbers anzusehen, deren Affinität man durch die elektromotorische Kraft messen kann. Andererseits ist sie, wie man leicht ableiten kann (vergl. Dammer I, S. 332), ausdrückbar durch den Dissociationsdruck π. Man findet

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \pi;$$

die Zahl 4 kommt dadurch hinein, dass 1 Mol Sauerstoff elektrochemisch vierwerthig ist. Es berechnet sich so der Dissociationsdruck des Quecksilberoxyds zu 10^{-11} Atmosphären bei Zimmertemperatur. In ähnlicher Weise kann man auch die Dissociationsdrucke von Metallchloriden etc., die wegen ihrer Kleinheit der direkten Messung nicht zugänglich sind, berechnen.

[1]) Rothmund, Zeitschr. f. phys. Chem. **31**, 69 (1899).

Betrachten wir einen Prozess, bei dem mehrere gelöste oder gasförmige Stoffe mit einander reagiren, so finden wir eine Beziehung zwischen der Gleichgewichtskonstanten und der elektromotorischen Kraft, wie van't Hoff[1]) gezeigt hat. Die Gleichgewichtskonstante ist ja mit der maximalen Arbeit, welche der Vorgang leisten kann, wenn die Stoffe in der Konzentration 1 vorliegen, verbunden durch die Gleichung (vergl. Dammer I, S. 333)

$$A = RT \ln K$$

und somit ist die elektromotorische Kraft E eines Elementes, in dem diese Reaktion stattfindet, wenn n die Anzahl F bedeutet, welche dabei an einer Elektrode frei werden,

$$E = \frac{RT}{nF} \ln K.$$

Mit Anwendung dieser Gleichung ist es möglich, aus der elektromotorischen Kraft der Wasserstoff-Sauerstoffkette, also eines Elementes, in dem der stromliefernde Vorgang in der Verbrennung des Wasserstoffs besteht, die Dissociationskonstante des Wasserdampfes zu berechnen.

In einigen neueren Arbeiten wurde diese interessante Beziehung geprüft. Daneel[2]) fand sie für das chemische Gleichgewicht bei der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Silber, also für die Reaktion

$$2\,HJ + 2\,Ag \rightleftarrows 2\,AgJ + H_2$$

bestätigt. — Knüpffer[3]) untersuchte auf Veranlassung von Bredig das Gleichgewicht zwischen Thallochlorid und Kaliumrhodanid, das bei der umkehrbaren Reaktion

$$TlCl + KCSN \rightleftarrows TlCSN + KCl$$

auftritt. Bestimmt man die Gleichgewichtskonstante direkt auf chemischem Weg bei 20°, so findet man sie gleich 1,24, während die Berechnung aus der elektromotorischen Kraft nach der obigen Formel zu dem Werth 1,26 führt.

Osmotische Theorie der galvanischen Elemente. Die von W. Nernst[4]) 1889 aufgestellte Theorie der galvanischen Stromerzeugung führt zu einem sehr einfachen Ausdruck für die Potentialdifferenz zwischen einem Metall und einer Lösung. Es sei A die Arbeit, die bei der Auflösung eines elektrochemischen Grammäquivalents des Elektrodenmetalls in dem betreffenden Elektrolyten geleistet werden möge, wenn der osmotische Druck der Ionen des als einwerthig vorausgesetzten Metalles p beträgt; dann ist offenbar

$$A = E,$$

wenn E die gesuchte Potentialdifferenz bedeutet. Lassen wir p in $p + dp$ übergehen, so wird sich A in $A + dA$ und entsprechend E in $E + dE$ verwandeln. Lassen wir nunmehr ein elektrochemisches Gramm-

[1]) Lois de l'équilibre chimique, Verhandlungen der schwedischen Akademie 1886; Ostwald's Klassiker, Nr. 110, S. 81.
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **33**, 415 (1900).
[3]) Zeitschr. f. phys. Chemie **26**, 255 (1899).
[4]) Zeitschr. f. phys. Chemie **4**, 129 (1889).

äquivalent sich auflösen, so ist d A einfach gleich der Arbeit, die geleistet wird, wenn wir das elektrochemische Grammäquivalent vom Druck p + dp auf den Druck p bringen. Hierzu bedarf es aber einer Zufuhr von Arbeit p dv (v das Volumen, welches das elektrochemische Grammäquivalent in der Lösung einnimmt), somit wird

$$dE = dA = -p\,dv = -RT\frac{dp}{p}$$

oder integrirt

$$E = -RT \ln p + \text{const.}$$

oder umgeformt

$$E = RT \ln \frac{P}{p}.$$

In dieser Gleichung wird offenbar E = 0, wenn P = p, d. h. P ist derjenige osmotische Druck der Ionen des Metalls, bei welchem Metall und Lösung keine Potentialdifferenz gegen einander zeigen und also mit einander im Gleichgewicht stehen, oder mit anderen Worten, es ist die Grösse, welche als elektrolytische Lösungstension (Dammer I, S. 346) bezeichnet wurde.

Statt P und p können wir auch die den osmotischen Drucken proportionalen Konzentrationen einsetzen und erhalten so

$$E = RT \ln \frac{C}{c}.$$

Bei einem n-werthigen Ion liefert uns eine analoge Betrachtung die Formel

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}. \qquad \text{(I)}$$

Den numerischen Werth von R finden wir auf folgende Weise: Es ist, wie wir S. 8 gesehen haben,

$$R = 0{,}0821 \text{ Literatmosphären}$$
$$= 0{,}0821 \,.\, 1033{,}3 \,.\, 1000 \,.\, 980{,}6 \text{ Erg.}$$

Wenn wir E in Volt ausdrücken wollen, müssen wir mit 10^7 und der Anzahl Coulomb, die an ein Grammäquivalent gebunden sind, nämlich 96 540 dividiren und erhalten so

$$R = 0{,}861 \,.\, 10^{-4}.$$

Es ist also

$$E = \frac{0{,}0000861\ T}{n} \ln \frac{C}{c} \text{ Volt}$$

oder, wenn wir mit dekadischen Logarithmen rechnen,

$$E = \frac{0{,}000198\ T}{n} {}^{10}\log \frac{C}{c} \text{ Volt.}$$

Setzen wir T = 273 + 18, so wird

$$E = \frac{0{,}0577}{n} {}^{10}\log \frac{C}{c} \text{ Volt.}$$

Aus der Formel (I) erhalten wir, wenn wir zunächst die an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten bestehende, in den meisten Fällen, wie wir sehen werden, kleine Potentialdifferenz vernachlässigen, folgen-

den Ausdruck für die elektromotorische Kraft eines aus zwei Metallen und zwei Elektrolyten bestehenden Elementes:

$$E = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{C_1}{c_1} - \frac{RT}{n_2} \ln \frac{C_2}{c_2}.$$

Die Bestimmung der Einzelwerthe von C_1 und C_2 ist durch Messung der elektromotorischen Kraft nicht möglich. Wir bekommen dadurch nur ihr Verhältniss. Haben wir zwei Metalle von sehr verschiedener Lösungstension, wie Cu und Zn, so ist dies Verhältniss so gross, dass neben seinem Logarithmus der Logarithmus des Verhältnisses der Ionenkonzentrationen in den meisten Fällen keinen grossen Einfluss hat; dann ist die elektromotorische Kraft von der Konzentration der Lösung annähernd unabhängig.

Konzentrationsketten. Bestehen die beiden Elektroden aus dem gleichen Metall, so fällt die Grösse C heraus und wir erhalten die Formel für eine Konzentrationskette

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{c_2}{c_1},$$

wenn wir wieder die Potentialdifferenzen an der Grenze der zwei Lösungen vernachlässigen. Doch ist dies hier im Allgemeinen nicht erlaubt. Wir können aber eine experimentelle Anordnung treffen, bei der sich diese Potentialdifferenz beliebig klein machen lässt. Wenn wir nämlich das Salz des Elektrodenmetalls in einer Lösung eines indifferenten Elektrolyten, z. B. von Kaliumnitrat, auflösen, so wird offenbar, wenn die Konzentration des letzteren gross ist gegen diejenige des Metallsalzes, die Stromleitung fast ausschliesslich von dem indifferenten Elektrolyten vermittelt und die Potentialdifferenz daher sehr klein werden.

Haben wir die eine Elektrode von $\frac{1}{100}$ normaler, die andere von $\frac{1}{1000}$ normaler Lösung umgeben, so ist bei dieser Konzentrationskette

$$E = 0{,}0577 \text{ Volt}.$$

Sehr viel grössere Potentialdifferenzen finden wir bei Anwendung von sogenannten unlöslichen, d. h. sehr schwer löslichen Salzen. So ist die elektromotorische Kraft der Kette

$$\text{Ag} \mid 0{,}1\ \text{AgNO}_3 \mid 1{,}0\ \text{KCl} \mid \text{AgCl} \mid \text{Ag}$$

zu 0,51 Volt bestimmt worden; die verhältnissmässig hohe elektromotorische Kraft dieser Kette mit zwei gleichen metallischen Elektroden erklärt sich eben daraus, dass der osmotische Druck der Silberionen in der Lösung von Silbernitrat recht beträchtlich, in der mit aufgeschwemmtem Chlorsilber versehenen Lösung von Chlorkalium wegen der geringen Löslichkeit des Chlorsilbers, die überdies noch sehr stark durch die Chlorionen heruntergedrückt ist, äusserst minimal ist. Wir können aus dieser Messung auch die Löslichkeit des Chlorsilbers berechnen. Wir haben

$$0{,}0577 \log \frac{c_2}{c_1} = 0{,}51 \text{ Volt}.$$

Da die Konzentration der Silberionen an der von Silbernitrat umgebenen Elektrode $c_2 = 0{,}1$ ist, so berechnet sich daraus die Konzentration an der von Chlorsilber und Chlorkalium umspülten Elektrode

$$c_1 = 1{,}45 \,.\, 10^{-10}.$$

Nach den Sätzen über Löslichkeitsbeeinflussung (vergl. Dammer I, S. 257) berechnet sich aus dieser Zahl, welche die Löslichkeit des Chlorsilbers in einfach normaler Chlorkaliumlösung darstellt, die Löslichkeit desselben in reinem Wasser zu

$$\sqrt{1{,}45 \,.\, 10^{-10} \,.\, 1} = 1{,}2 \,.\, 10^{-5},$$

was in guter Uebereinstimmung mit dem direkt gefundenen Werth ($1{,}17 \,.\, 10^{-5}$) steht[1]).

Taucht man ein Metall in eine Lösung, welche ursprünglich keine Ionen desselben enthält, so beobachtet man im Gegensatze zu den vorausgehenden Fällen wechselnde und unsichere Spannungen; es gehen eben Spuren des betreffenden Metalls in mehr oder weniger grosser Menge, je nach Umständen (z. B. unter Mitwirkung des Sauerstoffs der Luft), in Lösung, und diesen so zu sagen zufällig gelösten Mengen entsprechen natürlich ganz zufällige Spannungen.

Flüssigkeitsketten. An der Berührungsstelle von zwei verschiedenen Elektrolyten oder von zwei verschieden konzentrirten Lösungen des gleichen Elektrolyten besteht ebenfalls eine Potentialdifferenz, deren Grösse sich, wie Nernst gezeigt hat, auf Grund der osmotischen Theorie berechnen lässt. Das Vorhandensein eines Potentialunterschiedes ergibt sich aus einfachen Ueberlegungen über die Diffusion der beiden Ionen eines Elektrolyten, wie früher (Dammer I, S. 109) ausgeführt wurde. Zur Berechnung der Grösse derselben kann man entweder diese Betrachtungen mathematisch formuliren oder folgenden thermodynamischen Weg einschlagen. Es seien zwei verschieden konzentrirte Lösungen des gleichen Elektrolyten gegeben und durch ihre Berührungsfläche werde 1 F etwa in der Richtung von der konzentrirteren zur verdünnteren Lösung geschickt. Dann wandern, wenn u die Wanderungsgeschwindigkeit des Kations, v die des Anions ist, $\frac{u}{u+v}$ Grammäquivalente Kationen mit dem Strom, $\frac{v}{n+v}$ Grammäquivalente Anionen gegen den Strom. Die Kationen gelangen dabei von der Konzentration c_1 auf die Konzentration c_2, wobei sie nach früheren Rechnungen (Dammer, I, S. 23) die Ausdehnungsarbeit $\frac{u}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$ zu leisten vermögen, während umgekehrt die Anionen eine Zufuhr von Arbeit im Betrage von $\frac{v}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}$ bedürfen. Die im Ganzen geleistete Arbeit, welche gleich der Potentialdifferenz ist, wird also

$$P = \frac{u-v}{u+v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}. \qquad \text{(II)}$$

---

[1]) Kohlrausch und Rose, Zeitschr. f. phys. Chemie **12**, 241 (1893).

Zwischen Lösungen, deren Ionen gleich schnell wandern, wird also keine Potentialdifferenz bestehen, wie sich auch unmittelbar aus der Betrachtung des Diffusionsvorganges erkennen lässt. Beim Chlorkalium sind u und v fast gleich, so dass die Potentialdifferenz sehr klein wird. Auch bei anderen Neutralsalzen ist der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten und somit die Potentialdifferenz an der Grenzfläche im Allgemeinen klein. Bei Säuren und Basen dagegen können sie recht beträchtlich werden, da das Hydroxylion und das Wasserstoffion sehr viel schneller wandern als andere Ionen. — Ist $c_1 > c_2$ und $u > v$, so wird $P > 0$, d. h. es wirkt eine elektromotorische Kraft, die einen Strom von der konzentrirteren zur verdünnteren Lösung zu erzeugen sucht.

Wir können mit Benutzung der Formel (II) auch den genauen Ausdruck für eine Konzentrationskette bilden. Wir betrachten eine nach dem Schema

Metall	Lösung c_1	Lösung c_2	Metall

aufgebaute Kette, in der die Lösungen Salze des Elektrodenmetalls enthalten sollen. Die elektromotorische Kraft setzt sich zusammen aus den drei Potentialdifferenzen an den drei Berührungsstellen, die wir nach den Formeln (I) und (II) sofort berechnen können. Wir finden so

$$E = RT \ln \frac{c_1}{C} + \frac{u - v}{u + v} RT \ln \frac{c_1}{c_2} - RT \ln \frac{c_2}{C_2}$$
$$= \frac{2u}{u + v} RT \ln \frac{c_1}{c_2}.$$

In ähnlicher Weise lassen sich die zwischen Lösungen von verschiedenen Elektrolyten bestehenden Potentialdifferenzen mechanisch erklären und thermodynamisch berechnen. Die ziemlich komplizirten und in den meisten Fällen transcendenten Gleichungen hierfür sind von Planck[1]) durch Integration der allgemeinen von Nernst gefundenen Gleichungen entwickelt worden.

Normale und anomale Spannungen. Die elektromotorische Kraft wird von kleinen Aenderungen der Konzentration wenig beeinflusst, wenn man im Gebiet mittlerer Konzentrationen bleibt, und selbst eine Verdoppelung der Konzentration bewirkt meistens nur eine kleine prozentische Aenderung. Es geht dies unmittelbar aus der Formel

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c}$$

und dem auf S. 84 für R berechneten Zahlenwerth hervor. Variirt die Konzentration um eine Zehnerpotenz, so bewirkt das in der elektromotorischen Kraft eine Aenderung um $\frac{0{,}0577}{n}$ Volt.

Für verschiedene Salze des gleichen Metalles findet man sehr nahe die gleiche elektromotorische Kraft, da diese ja in den meisten Fällen nahe gleich stark dissociirt sind. Bei den sogenannten unlös-

[1]) Wied. Ann. **40**, 561 (1890).

lichen Salzen ergeben sich, wie wir S. 85 an einem Beispiel gesehen haben, wegen der geringen Ionenkonzentration viel grössere Differenzen. Aber auch bei löslichen Salzen findet man zuweilen Werthe, die sich weit von den bei anderen Salzen beobachteten unterscheiden. So zeigt sich eine abnorme Veränderung der Spannung, wenn man den Salzen des Silbers, Kupfers, Quecksilbers u. s. w. Ammoniak oder Cyankalium zusetzt; die Richtung dieser Veränderung ist immer so, dass sie auf eine starke Verminderung der Ionenkonzentration schliessen lässt. Diese Anomalie erklärt sich dadurch, dass die Salze, in welchen die Metalle solche anomale Spannungen zeigen, die gleichen sind, bei denen man nach dem chemischen und physikalischen Verhalten das Vorhandensein von komplexen Ionen annehmen muss (vergl. S. 67). So ist in der Lösung des Kaliumsilbercyanids das komplexe Ion $\overline{Ag(CN)_2}$ enthalten, welches wieder in minimaler Menge Silberionen bildet. Man kann deren Konzentration aus einer Messung der elektromotorischen Kraft der Kette

$$Ag \mid AgNO_3 \mid Ag(CN)_2K \mid Ag$$

nach der Formel (I) berechnen und so den Grad der Komplexität bestimmen. Während die Messung der elektromotorischen Kraft im Gebiet höherer Konzentrationen den anderen Methoden zur Ermittelung der Ionenkonzentration an Genauigkeit nachsteht, ist sie hier bei den kleinen Konzentrationen allein brauchbar; ausserdem hat sie den oft sehr wesentlichen Vortheil, dass die ein spezifisches Reagens auf die Ionen des betreffenden Metalles ist.

Vergleichen wir die elektromotorischen Kräfte eines Metalls in Lösungen seiner komplexen Salze mit den Kräften, die man in Lösungen der schwerlöslichen Salze beobachtet, so kann man sofort vorhersagen, welche Lösungen einen Niederschlag aufzulösen vermögen, und umgekehrt, welche Fällungsmittel in der Lösung eines komplexen Salzes das Metall niederzuschlagen im Stande sind. Denn es ist sofort klar, dass ein Niederschlag ausfallen wird, sobald die Konzentration der Ionen in dem betreffenden komplexen Salz grösser ist als in der gesättigten Lösung des schwerlöslichen Salzes. So finden wir für die elektromotorischen Kräfte von Silbersalzen verglichen mit $\frac{1}{10}$ normaler Silbernitratlösung folgende Werthe:

Chlorsilber in Chlorkalium .	0,51
Ammoniak	0,54
Bromsilber in Bromkalium .	0,64
Natriumthiosulfat	0,84
Jodsilber in Jodkalium . . .	0,91
Cyankalium	1,31
Schwefelnatrium	1,36.

Diese Reihenfolge ist, wie nach dem Vorausgegangenen zu erwarten, identisch mit der Reihenfolge, in der die Niederschläge in den Salzen löslich sind, so dass jeder Niederschlag von jedem Salz, das eine höhere Spannung zeigt, gelöst wird.

Durch die Bildung komplexer Salze kann das Zeichen der elektromotorischen Kräfte von zwei verschiedenen Metallen umgekehrt werden.

So ist im Allgemeinen in einer aus Cu und Zn gebildeten Kette Cu positiv, Zn negativ, und zwar beträgt die Potentialdifferenz etwa 1,1 Volt. Setzt man Cyankalium hinzu, so werden die Kupferionen in sehr hohem Grade komplex, viel stärker als die Zinkionen, so dass Cu negativ, Zn positiv wird.

Gasketten. Ausser den Metallen sind eine Anzahl von Gasen, namentlich Sauerstoff, Wasserstoff und Chlor, im Stande durch Aufnahme elektrischer Ladung direkt in Lösung zu gehen. Zur Vermittlung des Vorgangs dient eine metallische Elektrode, am geeignetsten platinirtes Platin, welche zum Theil in das Gas, zum Theil in die Lösung taucht. Am zweckmässigsten ist es, das Gas dauernd an der Elektrode vorbei durch die Flüssigkeit strömen zu lassen. Man erhält so namentlich für Wasserstoff recht konstante Werthe. Eine solche Gaselektrode verhält sich, wie wenn sie eine aus dem metallisch leitenden Gas bestehende Elektrode wäre. Vom Material der Elektrode ist die elektromotorische Kraft einer Gaskette, vorausgesetzt, dass sie umkehrbar arbeitet, unabhängig. Es ist dies thermodynamisch nothwendig, da man sonst durch Kombination von Ketten mit verschiedenem Material ins Unbegrenzte Arbeit gewinnen könnte.

Für die elektromotorische Kraft einer Gaskette gelten genau die gleichen Formeln wie für Ketten mit Metallelektroden. Zu beachten ist nur, dass die Lösungstension hier nicht mehr konstant ist, sondern proportional dem Druck des Gases.

Besonders wichtig ist die Wasserstoff-Sauerstoff-Kette. Wir haben für ihre elektromotorische Kraft, wenn wir mit C_1 bezw. C_2 die Lösungstensionen des Wasserstoffs bezw. Sauerstoffs und mit c_1 und c_2 die Konzentration der Wasserstoff- bezw. der doppelt geladen Sauerstoffionen bezeichnen,

$$E = RT \ln \frac{C_1}{c_1} + \frac{RT}{2} \ln \frac{C_2}{c_2} = \frac{RT}{2} \ln \frac{C_1^2}{c_1^2} \cdot \frac{C_2}{c_2}.$$

Die beiden Potentialdifferenzen müssen hier addirt werden, da die beiden sich bildenden Ionen, $\overset{+}{H}$ und $\overset{-}{OH}$, entgegengesetzte Ladung haben. Da in verdünnten wässerigen Lösungen nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\frac{c_1^2}{c_2} = \text{konst.},$$

so ist E von der Natur des Elektrolyten unabhängig; bei Zimmertemperatur beträgt dieser für elektrochemische Rechnungen sehr wichtige Werth 1,1 Volt.

Bilden wir aus einer in normaler Säure und einer in normalem Alkali stehenden Wasserstoffelektrode eine Gaskette, so zeigt diese eine elektromotorische Kraft von ca. 0,8 Volt. Diese Kette ist eine einfache Konzentrationskette in Bezug auf die Wasserstoffionen. Wenden wir auf sie die Formel (I) an, so finden wir für die Konzentration der Wasserstoffionen im normalen Alkali den Werth $0,8 \cdot 10^{-14}$. Daraus berechnet sich dann, wie wir S. 62 gesehen haben, die Dissociation des Wassers zu $0,8 \cdot 10^{-7}$ [1]).

[1]) Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie **11**, 521 (1893). — Nernst, Zeitschr. f. phys. Chemie **14**, 155 (1894).

Oxydations- und Reduktionsketten. In chemischer Hinsicht ist ein Oxydationsmittel dadurch charakterisirt, dass es Sauerstoff, ein Reduktionsmittel dadurch, dass es Wasserstoff abzuspalten vermag. In einzelnen Fällen steigert sich diese Fähigkeit bis zur sichtbaren Gasentwickelung; Wasserstoffsuperoxyd entwickelt an Platinoberflächen stürmisch Sauerstoff, Chromosalzlösungen Wasserstoff etc. Offenbar ist die oxydirende oder reduzirende Kraft um so grösser, mit je grösserem Drucke die Gasentwickelung sich vollziehen kann.

Bringen wir daher Platinelektroden in Lösungen, die ein Oxydations- oder Reduktionsmittel enthalten, so werden sie mit Sauerstoff bezw. Wasserstoff beladen; kombiniren wir ein Element nach dem Schema

Pt | Oxydationsmittel | indifferente Lösung | Reduktionsmittel | Pt,

so haben wir eine Knallgaskette, jedoch mit dem Unterschiede, dass die Sauerstoff- bezw. Wasserstoffbeladung je nach der Natur des Oxydations- bezw. Reduktionsmittels grösser oder kleiner sein kann, als wenn die Beladung durch Sauerstoff oder Wasserstoff von Atmosphärendruck, wie in der gewöhnlichen Knallgaskette, direkt erfolgt. Es werden mit anderen Worten die Werthe C_1 und C_2 in den Formeln des vorigen Abschnittes von der Natur der betreffenden Reagentien abhängen.

Hieraus ergibt sich, dass (bei konstant bleibender Beladung des Platins) die Potentialdifferenz jeder Elektrode gegen die Lösung von der Konzentration der Wasserstoff- bezw. Hydroxylionen abhängt und dass, wenn mehrere Oxydationsmittel gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind, für die Potentialdifferenz das stärkere, d. h. dasjenige maassgebend sein wird, das die Elektrode stärker mit Sauerstoff belädt. Das Gleiche gilt natürlich von den Reduktionsmitteln. — Durch Messung der elektromotorischen Kraft derartiger Ketten sind wir also im Stande eine Skala für die Stärke der oxydirenden oder reduzirenden Wirkung der betreffenden Reagentien aufzustellen, wie zuerst Ostwald[1]) betont hat. Eine Anwendung dieses Satzes zur Bestimmung der Stärke photographischer Entwickler verdanken wir Bredig[2]).

Um die Abhängigkeit der Potentialdifferenz von der Konzentration der betreffenden Reagentien berechnen zu können, müssen wir in jedem einzelnen Fall die Reaktionsgleichung für die Entwickelung von Sauerstoff oder Wasserstoff aufstellen. Ferrosulfat z. B. belädt Platin nach der Gleichung

$$\overset{++}{\mathrm{Fe}} + \overset{+}{\mathrm{H}} = \overset{+++}{\mathrm{Fe}} + \frac{1}{2} \mathrm{H}_2 .$$

Es ist also die Wasserstoffbeladung der Konzentration der Ferro- und der Wasserstoffionen direkt und derjenigen der Ferriionen umgekehrt proportional, woraus sich dann sofort die Abhängigkeit des Potentials von den Konzentrationen ergibt[3]).

---

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie. 2. Aufl., II, S. 883 f. Leipzig 1893. — Ueber Oxydations- und Reduktionsketten vergleiche ferner: Bancroft, Zeitschr. f. phys. Chemie **10**, 387 (1892), dessen Zahlen jedoch mit Vorsicht aufzunehmen sind. — Ochs, Dissertation. Basel 1895. — Fredenhagen, Dissertation. Göttingen 1901.

[2]) Eder's Jahrbuch der Photographie 1895, S. 19.

[3]) Vergl. hierzu die an interessanten Beobachtungen reiche Arbeit von Peters, Zeitschr. f. phys. Chemie **26**, 193 (1898).

Theorie der Elektrolyse. Schicken wir durch einen elektrolytischen Trog mit zwei unangreifbaren Elektroden einen Strom, so werden sich bei der Elektrolyse die Kationen dann abscheiden, wenn die Spannung an der Kathode einen gewissen Werth ε_1 erreicht hat, ebenso an der Anode, wenn die Spannung dort auf einen gewissen Betrag ε_2 gestiegen ist; die elektromotorische Kraft, welche zu einer Abscheidung der Zersetzungsprodukte des Elektrolyten mindestens erforderlich ist, ist dann

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2.$$

Die beiden Ionen werden sich um so leichter abscheiden, je höher ihre Konzentration ist; für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Konzentration können wir die oben abgeleitete Formel anwenden und finden so

$$\varepsilon_1 = \frac{RT}{n_1} \ln \frac{C_1}{c_1},$$

$$\varepsilon_2 = \frac{RT}{n_2} \ln \frac{C_2}{c_2}.$$

Haben wir nun aber verschiedene Arten von Kationen und Anionen gleichzeitig in Lösung, ein Fall, der immer eintritt, wenn wir mit wässerigen Lösungen arbeiten, in denen neben den Ionen des gelösten Stoffes auch die Ionen des Wassers vorhanden sind, so wird die Elektrolyse dann von Statten gehen können, wenn die elektromotorische Kraft E, die man hier passend als Zersetzungsspannung bezeichnet, gross genug geworden ist, um eine der vorhandenen Kationenarten und eine der vorhandenen Anionenarten abzuscheiden; es ist dies zuerst von Le Blanc[1]) deutlich ausgesprochen worden.

Unterhalb der Zersetzungsspannung ist der Strom, den wir durch die Lösung schicken können, nur sehr schwach; die Produkte der Elektrolyse scheiden sich unter diesen Verhältnissen nicht ab, eine Gasentwickelung z. B. tritt nicht ein. Dadurch, dass die in der Flüssigkeit gelösten Produkte wegdiffundiren und dadurch die Konzentration in der Umgebung der Elektrode sinkt, ist der dauernde Durchgang eines freilich äusserst schwachen Stromes, des Reststroms, möglich.

Eine Kenntniss der Zersetzungsspannungen der verschiedenen Substanzen ist demnach von grosser Wichtigkeit. In der folgenden Tabelle sind die Werthe der Spannungen an den Elektroden, die entweder durch Messungen an galvanischen Ketten oder Bestimmung von Zersetzungspunkten erhalten worden sind, nach einer von N. T. Wilsmore[2]) gegebenen Tabelle, welche aus einer kritischen Sichtung des vorhandenen Beobachtungsmaterials hervorgegangen ist, zusammengestellt.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **8**, 299 (1891); **12**, 333 (1892).
[2]) Zeitschr. f. phys. Chemie **35**, 291 (1900).

Zersetzungsspannungen für normale Konzentrationen:

ε_1 (Kationen)			ε_2 (Anionen)	
Mg	+ 1,482		J	− 0,520
Al	+ 1,276	H ± O	Br	− 0,903
Mn	+ 1,075		O	− 1,08
Zn	+ 0,770		Cl	− 1,417
Cd	+ 0,420		OH	− 1,68
Fe	+ 0,344		SO_4	− 1,9
Co	+ 0,232		HSO_4	− 2,6
Ni	+ 0,228			
Pb	+ 0,151			
Cu	− 0,329			
Ag	− 0,753			
Ag	− 0,771			

Die Zahlen beziehen sich auf normale Konzentration der Ionen; eine Verminderung der Konzentration um eine Zehnerpotenz erhöht nach dem früheren die Werthe um $\frac{0,0577}{n}$ Volt. Da direkt nur Differenzen der Spannungen messbar sind, so bleibt die Wahl des Nullpunkts willkürlich. Es ist hier die Spannung des Wasserstoffs Null gesetzt[1]). Die Spannungen, bei denen sich die Ionen OH, SO_4, HSO_4 abscheiden, sind nicht direkt beobachtbar, weil diese Ionen bei der Abscheidung alle Sauerstoff liefern. Die Werthe sind aus dem Verlauf der Zersetzungskurven abgeleitet. Die Werthe für O und OH beziehen sich auf eine Lösung von normaler Konzentration der Wasserstoffionen.

Aus den obigen Zahlen lassen sich die Zersetzungspunkte aller Ionenkombinationen sofort angeben. Zinkbromid z. B. bedarf zur Zersetzung 0,99 + 0,77 = 1,76 Volt, wenn sich die Ionen in normaler Konzentration befinden, Salzsäure unter der gleichen Bedingung 1,417 + 0 = 1,417 Volt u. s. w.

Auch für analytische Zwecke sind die Zahlen wichtig. Es lässt sich nämlich, wie aus den obigen Betrachtungen über Elektrolyse hervorgeht, eine Trennung verschiedener Metalle durch Anwendung verschiedener Spannungen erzielen[2]). So kann man Silber von Kupfer trennen, wenn die Spannung der Elektrode innerhalb gewisser Grenzen bleibt; sie muss nämlich weit unter die Zersetzungsspannung des Silbers sinken können, ohne die des Kupfers zu erreichen, damit das Silber sehr weitgehend ausgefällt werden kann, ohne dass sich Kupfer mit ausscheidet. In ähnlicher Weise ist eine Trennung von Brom und Chlor möglich[3]). Früher hatte man geglaubt, dass es für die Abscheidung der verschiedenen Produkte der Elektrolyse auf die Stromdichte ankomme. Jetzt wissen wir, dass nur die Spannung an der

---

[1]) Ueber die Wahl des Nullpunkts der Elektrodenpotentiale vergl. Wilsmore und Ostwald, Zeitschr. f. phys. Chemie **36,** 91 (1901).

[2]) Zuerst zeigte dies Kiliani (1883). Ausführlich begründet und in einer Anzahl von Fällen angewendet wurde diese Methode auf Anregung von Le Blanc von H. Freudenberg. Zeitschr. f. phys. Chemie **12,** 97 (1893).

[3]) Specketer, Zeitschr. f. Elektrochemie **4,** 539 (1898).

Elektrode in Frage kommt, die Dichte aber nur sekundär insofern, als bei ihrer Zunahme auch die Spannung steigt. Es ist weiter klar, dass zu einer einigermaassen vollständigen Trennung eine nicht zu kleine Differenz der Zersetzungsspannungen nothwendig ist.

Elektrolysiren wir Schwefelsäure zwischen Platinelektroden, so sollte man nach der Tabelle erwarten, dass bei etwa 1,1 Volt die Elektrolyse beginnt. Das ist aber nicht der Fall, sondern eine deutliche Gasentwickelung tritt erst ein, sobald die Spannungsdifferenz der Elektroden mehr als 1,7 Volt beträgt. Wenn man aber eine kleine Platinspitze als Kathode, eine grosse platinirte Platte als Anode nimmt, so findet man, dass bei 1,1 Volt schon deutlich Wasserstoffblasen an der Kathode auftreten. Wir sehen hieraus, dass der Vorgang der Wasserzersetzung wenigstens unter gewissen Bedingungen wirklich umkehrbar ist. Machen wir dagegen die grosse Platte zur Kathode und die Spitze zur Anode, so beginnt die sichtbare Elektrolyse erst bei etwa 1,7 Volt. Eine stürmische Gasentwickelung tritt aber erst bei noch höheren Kräften ein. Man kann also eigentlich von drei Zersetzungspunkten der verdünnten Schwefelsäure sprechen. Nur der erste entspricht einem umkehrbaren Vorgang. Zur Erklärung des zweiten Punktes ist von Küster die ganz plausibele Hypothese aufgestellt worden, dass hier die Hydroxylionen sich abscheiden, während der erste Zersetzungspunkt dem Entladungspotential der zweiwerthigen Sauerstoffionen entspricht. Da die Lösungen letztere nur in sehr geringer Menge enthalten, werden sie, wenn die Anode klein ist, aus der Umgebung derselben bald herauselektrolysirt sein. Nur wenn an beiden Elektroden Ionen abgeschieden werden, findet eine flotte Elektrolyse statt. — In ähnlicher Weise lässt sich der dritte Zersetzungspunkt als Entladungspotential der HSO_4-Ionen auffassen.

Wenn man eine bei der Elektrolyse Wasserstoff entwickelnde Lösung zersetzt, so hängt die Spannung, bei der gasförmiger Wasserstoff sich zu entwickeln beginnt, in hohem Maasse von dem Material der Elektrode ab. Die Wasserzersetzung ist also im Allgemeinen kein umkehrbarer Vorgang, denn die elektromotorische Kraft der Wasserstoff-Sauerstoff-Kette muss, nach S. 89, vom Elektrodenmaterial unabhängig sein. Beim platinirten Platin fallen beide Punkte zusammen, hier ist also der Vorgang umkehrbar. Die Erhöhung der Spannung, die bei anderen Metallen eintritt, die „Ueberspannung", hat nach Messungen von Caspari[1]), der dies Phänomen eingehend untersucht hat, folgende Werthe:

Au 0,02 Pt (blank) 0,09 Ag 0,15 Cu 0,23 Pd 0,48 Sn 0,53
Pb 0,64 Zn 0,70 Hg 0,78 Volt.

Für die angewandte Elektrochemie ist die Erscheinung der Ueberspannung von grosser Wichtigkeit. Will man z. B. irgend eine Substanz an der Kathode reduziren, so kann man bei Verwendung einer Elektrode aus platinirtem Platin die Spannung nicht über das Potential des Wasserstoffs steigern. Nimmt man dagegen eine Elektrode aus einem Metall, dessen Ueberspannung sehr gross ist, so ist es möglich, eine viel höhere Spannung und somit eine viel energischere reduzirende

[1]) Zeitschr. f. phys. Chemie **30**, 89 (1899).

Wirkung zu erreichen. Aus der angegebenen Tabelle der Ueberspannungen sieht man, dass Elektroden aus Zink oder Quecksilber am geeignetsten sind, wenn man eine sehr hohe Spannung erreichen will. Thatsächlich hat man auch bei Verwendung solcher Elektroden Reduktionsprodukte herstellen können, die auf anderen Wegen nur schwierig zu erhalten sind [1]).

Vermöge der Ueberspannung entwickelt sich beim Laden des Bleiaccumulators an der Kathode nicht Wasserstoff, sondern es findet Bleiabscheidung statt, während nach der Reihenfolge der Spannungen die Wasserstoffentwickelung vor der Bleiabscheidung eintreten sollte und am platinirten Platin auch thatsächlich eintritt. Erst wenn alles Bleisulfat reduzirt ist und die Spannung höher steigt, entwickelt sich Wasserstoff.

Chemische Anwendungen der osmotischen Theorie. Aus den im Vorausgehenden entwickelten Anschauungen lassen sich eine Reihe von Schlüssen auf rein chemischem Gebiet ziehen. Man sieht sofort, dass wir aus einer Metallsalzlösung das Metall durch ein anderes mit höherer Spannung ausfällen können. Da nun die Reihe der Spannungen im Allgemeinen mit der Reihe der Lösungstensionen zusammenfällt, so erklärt dies die längst bekannte Erscheinung, dass die Spannungsreihe der Metalle in den meisten Fällen mit der Reihe ihrer Angreifbarkeit durch chemische Reagentien zusammenfällt. Gleichzeitig sehen wir aber auch den Grund ein, weshalb dies nicht immer der Fall zu sein braucht. Wenn sich sehr schwer lösliche Salze oder komplexe Ionen bilden, so braucht die Reihenfolge der Spannungen nicht mehr parallel mit derjenigen der Lösungstensionen zu gehen. So haben wir bereits früher gesehen, dass beim Zusatz von Cyankalium sich das Zeichen der elektromotorischen Kraft des Daniellelements umkehrt; dementsprechend wird auch in einer mit Cyankalium im Ueberschuss versetzten Lösung Zink durch Kupfer gefällt. Silber ist bekanntlich gegen Säuren ausser Salpetersäure sehr widerstandsfähig; von Schwefelwasserstoff aber wird es angegriffen, weil das Schwefelsilber ausserordentlich schwer löslich ist.

Aus der Formel für die Potentialdifferenz eines Metalles gegen eine Lösung sehen wir auch, dass die Fällung eines Metalles durch ein anderes nie vollständig werden kann, da die Spannung von der Konzentration der Metallionen abhängt und letztere nur so lang abnimmt, bis die beiden Metalle gegen die Lösung das gleiche Potential haben. Wegen der ausserordentlich grossen Unterschiede der Lösungstensionen wird aber die zurückbleibende Menge praktisch fast immer verschwindend klein sein.

Für die Zersetzung von Lösungen durch Metalle unter Entwickelung von Wasserstoff gelten natürlich die gleichen Grundsätze. Unter Atmosphärendruck wird Wasserstoff sich abscheiden, sobald die Potentialdifferenz des Metalles gegen die Lösung diejenige des Wasserstoffs übertrifft. Aus der Formel sehen wir sofort, dass für die Wasserstoffabscheidung günstig ist hohe Konzentration der Wasserstoffionen, kleine Konzentration der Metallionen und grosse Lösungs-

[1]) Vergl. Tafel, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 2209 (1900).

tension des Metalles. Kalium, Natrium u. s. w. zersetzen Wasser unter allen Umständen, sogar in stark alkalischer Lösung, weil die Lösungstension dieser Metalle so ungeheuer gross ist. Zink zersetzt reines Wasser nicht; hat aber eine hinreichende Lösungstension, um saure Lösungen zu zersetzen. Bei reinem oder amalgamirtem Zink finden wir aber, dass trotzdem die Wasserstoffentwickelung entweder sehr träge oder überhaupt nicht eintritt. Diese längst bekannte und zunächst sehr auffallende Erscheinung rührt von der hohen Ueberspannung des Zinks her. Nehmen wir unreines Zink, oder setzen wir eine Spur einer Platin- oder Kupfersalzlösung zu, so dass das betreffende Metall am Zink niedergeschlagen wird, so tritt stürmische Wasserstoffentwickelung ein.

Die Edelmetalle lösen sich, ihrer kleinen Lösungstension entsprechend, nicht in Säuren. Wenn wir sie aber in die Lösung eines Elektrolyten bringen, in dem sie sehr schwer lösliche Niederschläge oder stark komplexe Ionen bilden, so kann die Konzentration der Metallionen so klein werden, dass trotzdem Lösung unter Wasserstoffentwickelung oder Sauerstoffaufnahme aus der Luft eintreten kann. Beispiele dafür sind die Löslichkeit des Quecksilbers in starker Salzsäure, des Silbers in Schwefelwasserstoff; am schlagendsten aber tritt uns dieser Einfluss komplexer Ionen in der interessanten Thatsache entgegen, dass Gold in Cyankaliumlösung sich auflöst.

An den Elektroden treten die Elemente oder Radikale ihrer elektrischen Ladung beraubt auf, und ihre Affinitäten, die im Ionenzustande durch ihre elektrischen Ladungen, im Zustande des gelösten nicht dissociirten Moleküls durch die anderen Komponenten gesättigt waren, werden verfügbar. Besonders häufig ist hier die Aneinanderlagerung von zwei abgeschiedenen Ionen: $2\,Cl$ liefern Cl_2, $2\,H$ liefern H_2, $2\,HSO_4$ liefern Ueberschwefelsäure, deren Bildung bekanntlich in neuerer Zeit von Elbs eingehend untersucht wurde, $2\,KCO_3$ liefern nach Hansen und Constam[1]) überkohlensaures Kali $K_2C_2O_6$.

Die abgeschiedenen Ionen können in vielen Fällen sekundär reagiren, namentlich handelt es sich hier um Oxydationen, Reduktionen und Aufnahme von Halogenen; ein technisch wichtiges Beispiel einer Jodaufnahme ist die Jodoformbildung bei der Elektrolyse einer Alkohol, Jodkalium und Kaliumbikarbonat enthaltenden Lösung, welche als eine sekundäre Einwirkung des an der Anode abgeschiedenen Jods anzusehen ist. Derartige Methoden haben in neuerer Zeit in den Händen von Gattermann, Elbs, Loeb u. A. mancherlei wichtige Resultate geliefert.

Der elektrolytische Strom zeichnet sich als Oxydations- oder Reduktionsmittel vor den anderen rein chemischen Mitteln zunächst dadurch aus, dass ein Hinzufügen anderer Reagentien vermieden wird. Viel wesentlicher aber ist der Vortheil, dass der Experimentator bei einer elektrolytischen Reduktion oder Oxydation die Stärke der Einwirkung ganz nach Belieben reguliren kann. Denn da der Druck, mit dem das abgeschiedene Ion gasförmig entweicht, nur von der Spannung der Elektrode abhängt, kann man durch Anwendung verschiedener polarisirender Kräfte die aktive Masse, d. h. für Sauerstoff oder Wasser-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **3**, 137 und 445 (1897).

stoff die oxydirende oder reduzirende Wirkung nach Belieben variiren. Wir haben es also beispielsweise in der Gewalt, das Chlor an der Anode im Zustande einer mehr als homöopathischen Verdünnung auftreten oder aber mit Drucken, die nach Millionen von Atmosphären zählen, sich entwickeln und chemisch einwirken zu lassen. Freilich wächst ja die Stromdichte, auf die man eher zu achten pflegt, mit der Spannung und steht mit dieser Grösse daher in enger Beziehung, aber sie hängt doch auch noch von der Form der Elektroden und dem Widerstand des benutzten Elektrolyten ab und kann demgemäss keineswegs als das Maass der Fähigkeit des Stromes zu chloriren, oxydiren, reduziren u. s. w. angesehen werden.

Die angegebene Methode hat in einer Arbeit von Haber[1]) über die Reduktion des Nitrobenzols erfolgreiche Anwendung gefunden; die reduzirende Wirkung hängt hier nur vom Elektrodenpotential ab und es gelingt z. B. die Reduktion nur bis zum Azoxybenzol fortschreiten zu lassen, wenn das Potential der Kathode unterhalb eines bestimmten Werthes bleibt. — Andere Anwendungen finden sich in Arbeiten von Dony-Hénault[2]), der den Alkohol quantitativ, d. h. dem Faraday-schen Gesetz entsprechend, zu Aldehyd oxydirte, wenn während der Elektrolyse das Elektrodenpotential unter einem gewissen kritischen Werthe erhalten wurde, und von Coehn und Billtzer[3]) über die Oxydation des Acetylens.

II.

Photochemie.

Einwirkung des Lichtes auf die Silberhalogenide[4]). Die der Photographie zu Grunde liegende Reaktion, die Reduktion der Halogensalze des Silbers unter Einwirkung des Lichtes, ist von Luther[5]) eingehend untersucht worden. Er konnte nachweisen, dass hierbei ein von der Lichtstärke abhängiges Gleichgewicht eintritt. Es entspricht jeder Lichtstärke ein bestimmter Dissociationsdruck des Chlors oder Broms; durch spezielle Versuche wurde erwiesen, dass der Vorgang umkehrbar ist. Es handelt sich also hier um eine Verschiebung des Gleichgewichts bei Einwirkung des Lichtes und nicht, wie es wahrscheinlich bei vielen anderen photochemischen Reaktionen der Fall ist, um eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit.

Das bei der Belichtung entstehende Produkt ist ein Subhalogenid Ag_2Cl, bezw. Ag_2Br, wie Luther auf elektrischem Wege nachwies. Es zeigte sich nämlich, dass wenn man zunehmende Mengen des freien Halogens zu einer bekannten Menge metallischen Silbers hinzusetzt, ein

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 506 (1898).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 533 (1900).
[3]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 681 (1901).
[4]) Vergl. dazu die Vorträge von R. Luther, Die chem. Vorgänge in der Photographie. Halle 1899.
[5]) Zeitschr. f. phys. Chemie **30**, 628 (1899).

Sprung im Werthe des Potentials eintritt, sobald 1 Molekül Halogen auf 2 Moleküle Ag trifft. Dadurch wird erwiesen, dass von diesem Punkt an ein anderer Vorgang stattfindet als vorher; man kann so aus einem Sprung im Werthe des Potentials die Entstehung einer neuen Verbindung ebenso nachweisen wie etwa aus einem Sprung im Werthe des Dampfdruckes. Die Untersuchung wurde nicht mit photographischen Platten ausgeführt, sondern mit Chlor- und Bromsilber, das ohne Bindemittel auf einer Glasplatte aufgetragen war. Es ist nicht ausgeschlossen, aber wenig wahrscheinlich, dass auf den photographischen Platten, also bei Gegenwart von Gelatine, der chemische Vorgang ein anderer ist.

Wichtig ist noch die Beobachtung Luther's, dass das sichtbare, nach langer Belichtung entstehende und das latente, also das erst bei Anwendung eines Reduktionsmittels sichtbar werdende Bild sehr nahe den gleichen Dissociationsdruck zeigen, also aus der gleichen Substanz bestehen.

Ueber den Vorgang der Entwickelung hat man sich schon seit langer Zeit folgende Vorstellung zu bilden. An den belichteten Stellen der Platte werden kleine Theilchen von metallischem Silber durch Reduktion ausgeschieden und zwar in um so grösserer Dichte, je intensiver die Belichtung an dem betreffenden Punkt war, aber immer in so geringer Menge, dass an der Platte äusserlich keine Veränderung wahrzunehmen ist. Bringt man die Platte in den Entwickler, so wirken diese unsichtbaren Silbertheilchen als Keime für die Silberabscheidung, genau ebenso wie kleine Krystalle die Abscheidung aus einer übersättigten Lösung einleiten. Je dichter die ausgeschiedenen Silbertheilchen an einer Stelle beisammen liegen, um so dichter wird dann auch das bei der Entwickelung sich abscheidende Silber, also das entwickelte Bild.

Diese Theorie bedarf nach der Feststellung, dass das latente Bild nicht aus metallischem Silber besteht, einer kleinen Modifikation. Man hat sich zu denken, dass das Subhalogenid leicht vom Entwickler reduzirt wird und die so entstandenen Silberkeime die Absatzpunkte für das weiterhin sich abscheidende Silber bilden.

Spezieller Theil.

Wasserstoff.

i. AG. 1,01; d. AG. 1,00.

Vorkommen. Frei in der atmosphärischen Luft; siehe S. 159. In unbekannter Form der Bindung in krystallinen Gesteinen; wird aus diesen neben anderen Gasen erhalten, wenn man sie im feingepulverten Zustande: a) im Vakuum zur Rothglut, b) mit H_2O auf 280—300° oder c) im Vakuum mit syrupöser H_3PO_4 und dem gleichen Vol. H_2O auf 150° erh. (Gautier). Beim Verfahren b) und c) wird neben dem H, welchen das Verfahren a) ergibt, auch H entwickelt, welcher sich vermuthlich durch Wechselwirkung von im Gestein vorhandenen Sulfiden, Phosphiden, Arseniden, Nitriden und Karbiden, insbesondere von N_2Fe_6 mit H_2O bildet: $N_2Fe_6 + 6H_2O = 6FeO + 2NH_3 + 3H_2$. Granit, Orphit, Lherzolith und Basalt lieferten nach a) ein beträchtliche Mengen H enthaltendes Gas; aus 100 g Granit von Vire wurden so erhalten: 134,61 ccm H neben 26,27 ccm CO_2, 1,05 ccm H_2S, 6,81 ccm CO, 1,72 ccm CH_4 (mit Spuren von Benzoldampf), 0,48 (argonhaltigen) N; 100 g Orphit von Villefranque ergaben: 137,68 ccm H neben 99,77 ccm CO_2, 1,56 ccm H_2S, 13,60 ccm CO, 5,58 ccm CH_4, 1,93 ccm (argonhaltigen) N; 1 k Granitpulver entwickelte nach b) 14,60 ccm H neben 1 ccm H_2S, 5,3 ccm CO_2, 2,3 ccm O, 10,1 ccm (argonhaltigen) N; 1 k Granitpulver ergab nach c) 570 ccm Gas, bestehend aus: 53 ccm H, 230 ccm argonreichen N, Spuren von HCl, 1,2 ccm H_2S, 272,6 ccm CO_2, 12,3 ccm Acetylen und Spuren von CH_4 Gautier (A. ch. [7] **22,** 5; vergl. C. r. **130,** 628; Bl. [3] **23,** 141; C. r. **130,** 1353, 1677; C. r. **131,** 13, 86, 535, 647). Der früher (C. r. **131,** 649) von Gautier im Granit nach c) gefundene weit höhere Gehalt an H war durch das beim Pulverisiren ins Gestein gerathene Fe hervorgerufen worden. Die Bildung von H aus krystallinem Urgestein und H_2O bei höherer T. erklärt theilweise das Vorkommen von H in den vulkanischen Exhalationen und in der Atm. — Pollacci (Atti del R. Istit. Botan. Univ. Pavia, **1901**) behauptet die Gegenwart von H in den von lebenden grünen Pflanzen ausgeschiedenen Gasen.

Darstellung im Kleinen und sonstige Bildungsweisen, Reinigung. Am sichersten erhält man reinen H mit bloss 0,001 bis

0,0005 % N durch Elektrolyse von verd. H_2SO_4 (Morley, Sil. **41,** 220), darauffolgende Reinigung mit $KMnO_4$ und Trocknung mit geschmolzenem KOH (Berthelot, Bl. [3] **5,** 576). Keiser (Am. **13,** 253) und Noyes (Am. **13,** 354) verwerfen KOH als Trockenmittel, weil es durch die darin eingeschlossene Luft Anlass zur Verunreinigung des H gibt. — Der durch Elektrolyse von Alkalilsgn. entwickelte H enthält nach Morley (l. c.) immer organische Substanz. — Der aus H_2O mittelst Alkalimetallen entwickelte H enthält Acetylen infolge Karbidgehaltes der Metalle, welcher ein höherer ist im K als im Na (Berthelot, l. c.). — Auf Zusatz einiger Tropfen einer Lsg. von $KMnO_4$ entwickelt Al aus zum Kochen erh. H_2O stürmisch H; die Gasentwickelung hält auch ohne weiteres Erh. noch lange Zeit an. Eine grössere Menge von $KMnO_4$ beeinträchtigt diese anscheinend katalytische Wirkung. Die Lsgn. anderer O-reicher Salze, wie $KClO_3$, $KClO_4$, KNO_3 wirken nicht so; nur, wenn $KClO_3$ oder $KClO_4$ mit Al-Pulver trocken erh. worden ist, zeigt das Gemenge, nach beendigter Oxydation mit H_2O gekocht, eine ähnliche Entwickelung von H (Schuyten, Ch. Z. **20,** 129). — Fe beginnt H aus H_2O bei 300° zu entwickeln. Am intensivsten ist die Gasentwickelung bei 800°. Dem H_2O-Dampfe beigemengter N erhöht die Menge des gebildeten H in dem Maasse, als die Geschwindigkeit des N-Stromes wächst (Lettermann, J. G. **39,** 187). — Aus Zn ist wegen der darin occludirten Gase kein reiner H zu erhalten (Morley, l. c.). — Chromosalzlsgn. (Berthelot, C. r. **127,** 24; Peters, O. **26,** 193) entwickeln beim Erh. H, ebenso eine Lsg. von Kaliumkobaltocyanid (Peters, Ph. C. **39,** 659), Beides Fälle der Entwickelung von H aus homogener Lsg. — Nach Travers (P. Mg. [6] **1,** 411; O. **37,** 100) erfolgt gelegentlich der Verflüssigung des aus technischem Zn und H_2SO_4 erhaltenen H dessen Reinigung im Apparate selbst durch fraktionirte starke Kühlung.

Technische Darstellung. Gewinnung von H und O durch Elektrolyse von verd. Natronlauge mittelst der Apparate von Garuti siehe Winssinger (Ch. Z. **22,** 609). — Theorie des Wassergasprozesses, Hoitsema (O. **25,** 680), Bunte und Harries (J. G. **37,** 82), Luggin (J. G. **41,** 712); das Dellwik'sche Wassergasverfahren, Lunge (J. G. **42,** 593).

Physikalische Eigenschaften des gasförmigen H. D. (bezogen auf Luft) 0,06947, berechnet aus der D. des O 1,10535 und dem Verhältnisse der D. beider Gase O : H = 15,882 (Rayleigh, Proc. R. Soc. **1893,** 319). — D. beim Sied. des flüss. H 0,55 bezogen auf Luft (Dewar, Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. **196,** 146). — Durch Abkühlen mittelst flüss. Luft getrockneter H zeigt nach Rayleigh (Ch. N. **81,** 193) dieselbe D. wie mit P_2O_5 behandelter.

Mit Umgehung der direkten Gaswägung durch Zurückwägung des H-Entwickelungsapparates hat J. Thomsen (O. **12,** 1) das Gewicht von 1 L. H bei 0° und 760 mm für Kopenhagen mit 0,089947 g bestimmt und hieraus mit 0,089979 g für Paris berechnet. Der H wurde hierbei aus Al und Natronlauge entwickelt und vor dem Verlassen des Apparates mit P_2O_5 getrocknet. — Morley (Smithsonian Contributions of Knowledge **1895;** O. **20,** 242) fand für das Gewicht

von 1 L. H unter Normalbedingungen für den 45. Breitegrad in 5 Versuchsreihen nachstehende Werthe:

1. Versuchsreihe, 15 Versuche, 0,089938 g;
2. Versuchsreihe, 19 Versuche, 0,089970 g;
3. Versuchsreihe, 8 Versuche, 0,089886 ± 0,0000049 g;
4. Versuchsreihe, 6 Versuche, 0,089880 ± 0,0000088 g;
5. Versuchsreihe, 11 Versuche, 0,089866 g ± 0,0000034 g.

In der 1. und 2. Reihe wurde elektrolytisch dargestellter H von Pd occludiren gelassen, aus diesem durch Erh. ausgetrieben und in Glasballons gewogen. In den übrigen Reihen wurde der H in Glasröhren gewogen, welche ihn der Hauptmenge nach als Palladiumwasserstoff enthielten, sodann ausgetrieben und sein Vol. und Druck bei 0^0 gemessen. Eingehende Beschreibung der Apparate und des Verfahrens im Originale. Aus den von ihm für verlässlicher angesehenen 3 letzten Reihen leitet Morley als den wahrscheinlichsten Werth 0,089873 g ± 0,0000027 g ab. — Unter Anwendung eines verbesserten Verfahrens zur genauen Messung des Druckes und Berücksichtigung aller in Betracht kommenden Korrekturen hat Rayleigh (Ch. N. **67**, 183) das Litergewicht des O bei 4^0 C. zu 1,29327 bestimmt und daraus mittelst des von ihm festgestellten Dichteverhältnisses zwischen O und H das Litergewicht des letzteren zu 0,09009 abgeleitet.

Bis 1895 wurden für das Litergewicht des H nachstehende Werthe gefunden:

Cooke	0,089953,
Rayleigh . . .	0,089979,
Morley	0,089951,
Morley	0,089870,
Leduc	0,089850,
Regnault . . .	0,089865.

Zähigkeit gegen Luft in trockenem Zustande nach Crookes (1889) 0,500, nach Rayleigh (Proc. R. Soc. **62**, 112) 0,536, nach Sättigung mit H_2O bloss um 10% grösser (R.).

In einer mit H umgebenen aus Pd bestehenden Zelle, welche mit N, CO_2, CO, C_2N_2 gefüllt ist, steigt nach Ramsay (P. Mg. [5] **38**, 206) infolge Durchdringung des Pd durch H oberhalb 223^0 bei gew. Drucke der Innendruck beiläufig um den Druck des aussen befindlichen H. Ist die Zelle mit Luft, NO, N_2O gefüllt, so wird der freie oder gebundene O in H_2O umgewandelt, so dass zur Bestimmung des Ueberdruckes der Druck des übrig gebliebenen N in Rechnung zu ziehen und die Tension des entstandenen Wasserdampfes zu berücksichtigen ist. Die Menge des bei N-Füllung eintretenden H im Verhältnisse zu dem aussen befindlichen ist grösser, wenn der letztere mit N gemengt ist, als wenn die Zelle mit reinem H umgeben ist. Ramsay glaubt, dass das H das Pd in Form von Atomen passirt. Auch Winkelmann (P. A. [4] **6**, 104) zieht den gleichen Schluss aus seiner Beobachtung, dass die durch glühendes Pd diffundirende Menge H bei abnehmendem Drucke grösser ist, als sich aus der Annahme von Proportionalität des Druckes und diffundirter Gasmenge ergeben sollte.

Nach Travers (P. Mg. [6] **1**, 411) ist H bei gew. T. ein über-

vollkommenes Gas, insoferne er sich bei Ausdehnung ohne Arbeitsleistung erwärmt, bei 80° und 200 Atm. Druck ein vollkommenes, weil sich bei Expansion ohne Leistung äusserer Arbeit nicht abkühlend; erst bei — 200° verhält er sich, wie Dewar (Ch. N. **73,** 40) nachgewiesen, als ein unvollkommenes Gas und kann sich bei der Ausdehnung unter Leistung von äusserer oder von innerer Arbeit weiter bis zur schliesslichen Verflüssigungstemperatur abkühlen.

100 ccm flüss. Luft lösen 20 ccm H von — 200 bis — 210° (Dewar, Proc. Ch. Soc. **1896/7,** Nr. **183,** 186). — Die von Setschenow für CO_2 gefundene Formel $\beta = \beta_0 e^{-km}$, worin β = Absorptionskoeffizient in einer Salzlsg. für CO_2, β_0 = Absorptionskoeffizient des H_2O für CO_2, m = Konzentration der Salzlsg. in Gramm-Aequivalenten, K = eine für jede Salzlsg. verschiedene Konstante, ist auch für H angenähert richtig und die Verhältnisse $\beta : \beta_0$ sind für beide Gase nahezu gleich (P. Steiner, P. A. [2] **52,** 275).

Brechungsvermögen des H, bezogen auf Luft, 0,4733 (Ramsay und Travers, Proc. R. Soc. **62,** 225), bestimmt nach Rayleigh's Verfahren (ibid. **59,** 203).

Das zweite oder zusammengefasste Linienspektrum des H (Hasselberg, P. A. [2], Beibl. **7,** 691; P. Mg. [5] **17,** 329; N. Petersb. Ak. Bll. **30,** 14) ist diesem eigenthümlich und rührt nicht von Verunreinigungen des H mit Kohlenwasserstoffen her. Die graublaue Farbe der Funkenentladung bei 1—2 mm Druck schlägt jedoch in hellroth um, indem gleichzeitig das vorher deutliche zweite Spektrum der H verschwindet, wenn zu diesem reiner (aus $KMnO_4$ entwickelter) O hinzutritt (Hutton, P. Mg. [5] **46,** 338). Nach Richards rühren die unter diesen Umständen auftretenden rothen Spektrallinien von H_2O her (Am. **21,** 172). — Nach Grünwald (M. **13,** 111) deutet das zusammengesetzte Spektrum des H auf einen zusammengesetzten Bau des H-Mol. bei niedriger T. Grünwald vergleicht die von Hasselberg gemessenen Wellenlängen mit einander, um solche zu finden, welche in einem einfachen rationalen Verhältnisse zu einander stehen. — Wilsing (Sb. Ak. Berlin **38,** 750) hat eine Verschiebung der Linie H_β nach Roth beim Spektrum des Flaschenfunkens in H im Vergleiche zur Lage dieser Linie bei der Entladung ohne Flasche um 0,06 bis 0,2 $\mu\mu$ konstatirt.

Verflüssigung. Kritischer Druck 20 Atm. (Olszewski, P. Mg. [5] **39,** 188 und **40,** 202; N. Rd. **10,** 200), wahrscheinlich 15 Atm. (Dewar, Proc. Ch. Soc. **1898,** II, 53; Soc. **73,** 528); kritische T. — 234,5° C. (Olszewski, l. c.), wahrscheinlich — 223° C. (Dewar, Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. **195,** 124), — 243 bis — 241° C. (Dewar, C. r. **129,** 451). Bezüglich der Konstanten des kritischen Zustandes und des Sied. vergl. die Berechnungen von L. Natanson (O. **17,** 43).

Olszewski (l. c.) sah den H sich als Nebel verflüssigen, als er ihn auf 80—140 Atm. komprimirte und ihn bei der T. des siedenden O sich plötzlich ausdehnen liess. Im Momente der Nebelbildung herrschte ein Druck von 20 Atm. Da bei dem Verfahren von Olszewski der Druck fällt, beruht dasselbe auf Wärmeentziehung durch Leistung von äusserer Arbeit. — Dewar erhielt bei seinen ersten Verflüssigungsversuchen (Soc. 12./12. **1894;** Ch. N. **73,** 40) den H gleichfalls nur

als Spray, indem er das Gas bei 140 Atm. und — 200° C. aus einer engen Oeffnung in ein durch einen Vakuummantel isolirtes Glasgefäss austreten liess. Später gelang ihm (Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. **195,** 124) die vollkommene Verflüssigung des H, indem er unter Anwendung eines grösseren Apparates das auf 180 Atm. und — 205° C. gebrachte Gas mit einer Geschwindigkeit von 10—15 Kubikfuss engl. in der Minute aus einer sehr feinen Oeffnung in ein doppelt versilbertes Vakuummantelgefäss treten liess. Ausbeute an flüss. H 1% des angewandten Gases. — Travers (P. Mg. [6] 1, 411; O. **37,** 100) erhält flüss. H in grösseren Mengen nach einem dem Linde-Hampson'schen ähnlichen Verfahren, indem er H von 200 Atm. mittelst CO_2-Alk.-Breis auf — 80° vorkühlt, sodann durch bei 100 mm Druck siedende flüss. Luft auf — 200° bringt, aus einem Ventil, dessen Konstruktion als sehr wichtig von Travers genau angegeben wird, austreten lässt und das durch den Joule-Effekt auf niedrigere T. gelangte expandirte Gas durch ein Gegenstromsystem zur weiteren bis zur schliesslichen Verflüssigung vorschreitenden Abkühlung des komprimirten Gases verwendet. Die T.-Erniedrigung beim Verfahren von Travers wird, da der Druck konstant gehalten wird, durch Leistung von innerer Arbeit bedingt.

Physikalische Eigenschaften des flüssigen Wasserstoffs. Klare farblose Flüss. ohne charakteristisches Absorptionsspektrum (Dewar, Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. **195,** 129), zeigt trotz seines geringen SG. von wenig mehr als 0,07 einen scharfen Meniskus; repräsentirt offenbar eine andere Modifikation des Elementes als der in Pd occludirte H, für welchen das SG. mit 0,62 berechnet worden ist; Atomvolum beim Sied. 14,3; Verhältniss des SG. des flüss. und gasförmigen H beim Sied. wie 100 : 1.

Sied. — 243,5° bei 1, — 239,7° bei 10 Atm. (Olszewski l. c.); — 238° bis — 238,9°, je nach der Art der Berechnung aus der Widerstandsänderung des angewandten Platinthermometers von 5,3 Ohm auf 0,1 Ohm (Dewar, Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. **196,** 146); — 246° bei gew., — 252° bei vermindertem Druck, berechnet aus der Widerstandsänderung einer Legirung von 10% Rh und 90% Pt, deren Proportionalität zur T.-Aenderung beim Erstarrungspunkte der Luft geprüft worden war (Dewar, Proc. Ch. Soc. **15,** 70; vergl. Proc. R. Soc. **64,** 227 und A. ch. [7] **17,** 5); — 253°, — 253,37°, — 252,8°, gemessen mit einem mit H von 3/8 Atm. gefüllten Gasthermometer, dessen Füllung während der Messung auf konstantem Vol. gehalten wurde, und, in ähnlicher Weise mittelst einer Heliumthermometers ermittelt, — 252,68°, — 252,84° (Dewar, Sil. [4] 11, 291; A. ch. [7] **23,** 417). Die Richtigkeit des letztangeführten Messverfahrens ergab sich aus der von Dewar (l. c.) besonders ermittelten Thatsache, dass Gase im Allgemeinen unter genügend verringertem Drucke bei Abkühlung auf den Sied., welchen sie bei gew. Drucke zeigen, sich wie vollkommene Gase verhalten. Als richtigen Werth für den Sied. des H betrachtet Dewar — 252,5° C.

Spez. Wärme (die grösste unter allen Stoffen) 6,4 gegenüber 3,4 des gasförmigen und vom Pd occludirten H; auf die Volumeinheit bezogen, beträgt die spez. Wärme des flüss. H jedoch bloss 0,5 (Dewar,

Proc. Ch. Soc. **1897**/8, Nr. **196**, 146). Die mittlere spez. Wärme zwischen dem Sied. und S. beträgt 6 (Dewar, Ch. N. **84**, 49), H folgt daher dem Gesetze von Dulong und Petit. — Die Verdampfungswärme beträgt annähernd $^2/_5$ der des flüss. O oder 200 Einheiten in der Nähe des Sied. (Dewar, Ch. N. **84**, 49). Die durch Sieden von H unter wenigen Millimetern Druck zu erreichende weitere T.-Erniedrigung dürfte kaum mehr als 10° C. betragen (Dewar, l. c.). Die Oberflächenspannung des H ist bei seinem Sied. etwa $^1/_5$ der der flüss. Luft und jedenfalls nicht grösser als $^1/_{35}$ der des H_2O bei gew. T. (Dewar, Ch. N. **84**, 49).

Brechungsindex und Dispersion scheinen hoch zu liegen (Dewar, Proc. Ch. Soc. **1897**/8, Nr. **195**, 129), ersterer bei 1,12, während die Theorie **1,11** verlangt (Dewar, Ch. N. **84**, 49].

Erstarrt bei 30—40 mm Druck in offenen Gefässen zu einer weissen, wie fester Schaum aussehenden Masse, in geschlossenen Röhren zu einem durchsichtigen Eise mit schaumiger Oberfläche; beim Ansteigen des Druckes auf 58 mm schmilzt der starre H; S. dürfte bei — 257 bis — 256° liegen (Dewar, C. r. **129**, 451), nach einer neueren Angabe (Dewar, Ch. N. **84**, 49) bei — 260°. Die latente Schmelzwärme beträgt 16 Einheiten (Dewar, Ch. N. **84**, 49).

MG. des flüss. H berechnet sich nach Vaubel's Methode (J. pr. [2] **57**, 337) auf Grund des Sied. — 238 zu 5,2 (Vaubel, J. pr. [2] **59**, 246). — Nach Dewar (Sil. [4] **11**, 291) findet vor der Verflüssigung keine Polymerisation des Gases statt.

Atomgewicht. Nach den Beschlüssen der von der Deutschen chemischen Gesellschaft eingesetzten Kommission (B. **31**, 2761; **33**, 1847; **34**, 4353), der Abstimmung der internationalen Atomgewichtskommission (B. **33**, 1877), des Kongresses für angewandte Chemie, Paris 1900, der Hauptversammlung der elektro-chemischen Gesellschaft in Zürich und dem Votum der physikalisch-technischen Reichsanstalt zu Berlin wird den praktischanalytischen Rechnungen als Basis der Atomgewichte O = 16 zu Grunde gelegt. Auf diese Basis bezogen, ist das AG. des H 1,01.

Thomsen hat (O. **13**, 398) aus der von ihm bestimmten Relation $NH_3 : HCl = r = 0{,}467433 \pm 0{,}0000019$ mittelst der Formel $\frac{rCl - N}{3 - r}$ das AG. des H mit 0,99946, also fast 1, bezogen auf O = 16, abgeleitet.

L. Meyer und K. Seubert (B. **27**, 2770) zeigten jedoch, dass aus dieser indirekten Bestimmung das Verhältniss H : O mit einem merklich geringeren Grade von Sicherheit abzuleiten ist, als aus den direkten Bestimmungen.

Gegenwärtig ist das Atomgewichtsverhältniss H : O = 1 : 15,88 oder 1,01 : 16, genauer 1 : 15,879 oder 1,008 : 16 als sicher gestellt zu betrachten; siehe die neuen direkten Bestimmungen dieser Relation auf S. 113—115.

Occlusion. Nachstehende Metalle nehmen auf:

	Pb (flüss.)	Pd	Pt-Schwamm	Pt-Mohr
Vol. H	0,11—0,15	502,36	6,48—29,95	49,30

	Au	Ag	Cu	Al	Fe
Vol. H	37,31—46,32	0,00	4,78—4,81	2,72	9,38—19,17
	Ni	Co			
Vol. H	16,85—17,57	59,31—153,00			

(Neumann und Streintz, P. A. [2] **46**, 431). Pb liess als Kathode bei der Elektrolyse von verd. H_2SO_4 eine Occlusion von H nicht deutlich erkennen und von Shields (Ch. N. **65**, 195) wird ihm diese Fähigkeit ganz abgesprochen; die geringen Mengen H, welche es aufnimmt, haften nur ganz oberflächlich daran. — Nd und Pr vermögen sich direkt mit H zu leicht dissociirbaren Produkten zu vereinigen (Matignon, C. r. **131**, 891). Von Th, Ce, La war dies schon früher bekannt.

Palladium nimmt als Mohr nach Abzug der zur Reduktion vorhandener O-Verbindungen des Pd nöthigen Menge H 873 Vol.-H auf, unabhängig vom Drucke innerhalb 1—4,6 Atm. Davon entweichen 92 % im Vakuum bei gew. T., der Rest bei 444 ° C., wobei das Mohr in Schwamm umgewandelt wird. Letzterer nimmt bei neuerlicher Sättigung 852 Vol.-H auf. Der vom Pd-Schwamm aufgenommene H entweicht bis auf 2 % im Vakuum bei gew. T. Neues in der Gebläseflamme ausgeglühtes Pd-Blech nimmt von H beiläufig ebensoviel auf wie Pd-Schwamm und gibt ihn dann im Vakuum bei gew. T. schneller ab als bei 100 °. Die Occlusionswärme beträgt für 1 g H + 4640 cal., reduzirt 4370 cal., und ist für verschiedene Fraktionen aufgenommenen Gases konstant. Das atomistisch ausgedrückte Mengenverhältniss zwischen Pd und aufgenommenem H beträgt 1,37 und 1,47, und scheint auf die Existenz einer Verbindung Pd_3H_2 hinzudeuten, hingegen die von Pd_2H auszuschliessen (Mond, Ramsay und Shields, Proc. R. Soc. **62**, 290, Z. anorg. Ch. **16**, 325). Jedenfalls ist zufolge der gleich grossen Absorption des H durch Pd als Mohr, Schwamm und Blech die aufgenommene Menge H unabhängig von der Oberfläche des Metalls und man hat es, wenn nicht mit Verbindungen, so mit festen Lsgn. vom H — hier als Metall zu denken — in Pd zu thun. Nach Hoitsema (O. **17**, 1) ist darin der H in Form von Einzelatomen vorhanden, wenigstens theilweise. Denn bei geringen Drucken ist die aufgenommene Menge H proportional der Quadratwurzel des Druckes und nicht dem Drucke selbst. Bei höheren H-Drucken findet allerdings eine Annäherung an die Proportionalität zu den Drucken selbst statt. — *Platin* als Schwamm nimmt 310 Vol. H auf, von welchem 200 Vol. durch den im Pt befindlichen O zu H_2O verbrannt und bloss 110 Vol. wirklich occludirt werden. Der kleinere Theil entweicht bei gew. T. im Vakuum, die Hauptmenge bei 250—300 °, ein Rest bei Rothglut. Verunreinigung des Pt mit Fett u. dergl. beeinträchtigt wesentlich die Aufnahme des H. Die Menge des occludirten Gases steigt ungefähr bis zum Drucke von 200—300 mm. Von da ab bis 1 Atm. wird sie nur unwesentlich verändert. Druckerhöhung von 1 auf 4,5 Atm. vermehrt den aufgenommenen H um bloss 1 Vol. Der mit H gesättigte Pt-Schwamm gibt beim Erwärmen in H occludirten H ab. Die von Favre und von Berthelot (I, 373) ermittelte Occlusionswärme ist wegen Nichtberücksichtigung von wahrscheinlich entstandenem H_2O zu verwerfen. Nach Ausschaltung dieses Fehlers beträgt sie für 1 g H + 6880 cal. und ist konstant für die verschie-

denen Gasantheile bei fraktionirter Occlusion. Durch letzteren Umstand wird die von Berthelot angenommene Existenz zweier Verbindungen $Pt_{30}H_2$ und $Pt_{30}H_3$ von verschiedener Bildungswärme unwahrscheinlich gemacht (Mond, Ramsay und Shields, O. **25**, 657).

Chemisches Verhalten. Einwirkung von H auf SO_2 (Berthelot, A. ch. [7] 14, 289) siehe bei SO_2. — Reiner H wird von H_2SO_4 bei 250° schon nach Stunden, bei gew. T. erst nach 2 Monaten merklich oxydirt (Berthelot, C. r. **125**, 743), wirkt hingegen auf HNO_3 weder in der Kälte noch bei einer T. merklich ein, bei welcher die Säure bereits deutlich O entwickelt. — Auch reinster H reduzirt neutrale, alkalische und sauere Lsg. von $KMnO_4$ unter Abscheidung von MnO_2 in den beiden ersten Fällen. Neutrale 5%ige Lsg. bringt bei halbstündigem Schütteln 10 ccm H zum Verschwinden, bei ruhigem Stehen 5—10 ccm innerhalb 3 Tage; 20 ccm neutraler oder alkalischer Lsg. absorbiren 40 ccm H beim Schütteln im Verlaufe eines Tages. Sauere Lsg. von $KMnO_4$ mit 2,5 Vol.-% konz. H_2SO_4 absorbirt bei 15stündigem Schütteln H unter Ausscheidung von 18—20 ccm O, während bloss 2—3 ccm O auftreten, wenn unter sonst gleichen Umständen mit Luft oder CO_2 geschüttelt wird (Askenasy und V. Meyer, A. **269**, 49; V. Meyer und Reklinghausen, B. **29**, 2549, 2828). Engler und Wild (B. **30**, 1669) erklären diese Erscheinung durch die Annahme intermediärer Bildung von H_2O_2, welches von $KMnO_4$ unter Entwickelung von O zersetzt wird (siehe auch bei Mn). — Sowohl kalte als auch erh. Lsgn. von $AgNO_3$ werden von reinem H um so energischer reduzirt, je konz. die Lsg. (Senderens, Bl. [3] **15**, 991). — H wird durch eine Lsg. von $PdCl_2$ und $PtCl_6H_2$ schon in der Kälte unter Ausscheidung von Metall langsam aber vollständig, durch ammoniakalische Lsg. von $AgNO_3$, durch Lsgn. von ruthensaurem K, $KMnO_4$ langsam oxydirt, durch Lsgn. der Chloride des Au, Ir, Rh, Ru, Hg, Fe, von CeO_2 in verd. H_2SO_4, $K_2Cr_2O_7$ in verd. H_2SO_4, Osmiumsäure, Kaliumferricyanid und durch rauchende HNO_3 nicht verändert. Festes, wasserfreies $PdCl_2$ bildet schon bei Gegenwart von weniger als 0,1 % H HCl, zeigt jedoch bloss unter 50° unzweideutig die Gegenwart von H an, weil bei höherer T. freies Cl aus dem $PdCl_2$ entweicht (F. C. Philips, Am. **16**, 255).

Nascirender H ist nicht als allotrope Modifikation, sondern als H anzusehen mit grösserem Energieinhalte, und zwar grösser um den Betrag jener Energie, welcher bei der Entwickelung des H als Gas produzirt worden wäre (Tommasi, Journ. of Phys. and Chem. **1**, 555; vergl. Derselbe in Traité theor. et prat. de l'electrochémie 1877). Die grössere Geschwindigkeit und Energie der Reduktion, welche dem aus Metallen und Säuren oder Basen nascirenden H eigenthümlich ist, erklärt Bodländer („Ueber langsame Verbrennung" in Ch. V. **3**, 432) durch intermediäre Aufnahme von H seitens der Metalle in Form von Einzelatomen und die Verschiedenheit der Reduktionswirkung des nascirenden H, je nach der Verschiedenheit der ihn entwickelnden Metalle, durch die ungleiche Geschwindigkeit, mit welcher die Metalle die H-Atome in H-Moleküle überführen. Ist diese Geschwindigkeit sehr gross, so wird die Konz. der freien Atome H auf dem Metalle keinen sehr viel grösseren Werth erreichen können als dem Gleichgewichte, d. h.

der Gasentwickelung entspricht, und der nascirende H wirkt in solchen Fällen nicht energischer, wenn auch schneller, als freier H.

Stellung des H im periodischen System der Elemente an der Spitze der VII. Gruppe (Masson, Ch. N. **73**, 283; vergl. dagegen Martin, Ch. N. **84**, 154).

Nachweis. Campbell und Hart haben (Am. **18**, 294) auf die Reduktion von $PdCl_2$ in wässeriger Lsg. (Philips, l. c.) eine volumetrische Bestimmung von H in Gasgemengen gegründet, bei welcher etwa anwesende schwere Kohlenwasserstoffe und CO vorerst entfernt werden müssen.

Verwendung. Von Dewar in verd. Zustande als thermometrische Substanz bis zu — 253° C. und darunter (Sil. **11**, 291); von demselben im flüss. Zustande zur Erzeugung eines sehr hohen Vakuums (Proc. R. Soc. **64**, 231; A. ch. [7] **17**, 12) verwendet.

Zeisel.

Sauerstoff.

i. AG. 16; d. AG. 15,88.

Inaktiver Sauerstoff.

Vorkommen. Trowbridge und Hutchins vermochten im Gegensatze zu Young und Draper (I, 378) spektroskopisch O in der Sonne nicht nachzuweisen. — Nachweis der O-Produktion durch lebende grüne Pflanzen im Lichte mittelst aërophyler Bakterien (Engelmann, Pfl. **57**, 375). — Gerade die niedrigst organisirten grünen Pflanzen produziren am energischsten O, so ein Gemisch von Protococcus und Chlamidomonas etwa 50mal mehr als ein ebenso grosses Gewicht von Polyganum aviculare (Phipson, Ch. N. **70**, 223).

Darstellung und Bildungsweisen. Reines $KClO_3$ und $KClO_4$ liefern, unter geeigneten Bedingungen in reinen, innen glatten Platingefässen erh., reinen, von Cl-freien O (J. J. Stas, Ch. N. **73**, 15). — Die Erleichterung der Entwickelung von O durch Zusatz scheinbar indifferenter Substanzen besteht nach Sodeau (Proc. Ch. Soc. **17**, 149) entweder nicht oder, wo sie besteht, ist sie nicht auf mechanische Ursachen zurückzuführen, sondern auf chemische Umsetzungen. Nach Brunck (B. **26**, 1790; Z. anorg. Ch. **10**, 222) ist der aus nicht umkryst. $KClO_3$ erhaltene O ozonhaltig, der aus oft umkryst. $KClO_3$ gewonnene frei davon, und enthält der aus $KClO_3$ unter Zusatz von MnO_2 entwickelte O nicht freies Cl, sondern Ozon. Aehnlich verhalten sich beim Erh. mit $KClO_3$ auch eine Anzahl anderer Oxyde: PbO_2, HgO, Ag_2O, Co_2O_3, Ni_2O_3. Nach Sestini (L'Orosi **18**, 5) hat schon Giuseppe Orosi 1873 behauptet, dass durch Erh. von $KClO_3$ unter Zusatz von Sand, geglühtem Bimssteinpulver, Eisenfeile, Thierkohle (?), festen organischen Substanzen ozonisirter O gebildet werde. Mac Leod (Ch. N. **65**, 202; **69**, 80; **69**, 1015) bestreitet den Ozongehalt des aus $KClO_3$ und MnO_2 entwickelten O und hält eine von ihm früher gegebene (Soc. **55**, 184, Msc. [4] **3**, 736; vergl. Warren, Ch. N. **58**, 247) Erklärung der Wirkung des MnO_2 und des Auftretens von freiem Cl aufrecht, welche sich in nachstehende Gleichungen zusammenfassen lässt: a) $2MnO_2 + 2KClO_3 = 2KMnO_4 + Cl_2 + O_2$;

b) $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$; c) $K_2MnO_4 + Cl_2 = 2KCl + MnO_2 + O_2$. Das Auftreten von wenig Cl im entwickelten O einerseits (I, 379; Mac Leod, l. c.; Fowler und Grant, Ch. N. **61**, 117; Soc. **57**, 272), die Alkalinität des Erhitzungsrückstandes andererseits (Mac Leod, Soc. **69**, 1015) erklärt sich durch Entweichen eines kleinen Theiles des nach a) gebildeten Cl, welcher durch den entwickelten O übergerissen wird. Allerdings entsprach die von Mac Leod beobachtete Alkalinität bloss einem Cl-Gehalte des Gases im Betrage von 0,015 bis 0,0286 % des $KClO_3$, während im Gase direkt 0,035 bis 0,0644 % des $KClO_3$ an freiem Cl gefunden wurde. Mac Leod nimmt an, dass diese Differenz durch Bindung von Alkali an MnO_2 hervorgerufen wurde. Ausser freiem Cl enthält der aus $KClO_3$ und MnO_2 entwickelte O auch gebundenes als KCl im Zustande feinster Suspension. Das Chlorid kann durch mehrtägiges ruhiges Stehen des Gases beseitigt werden (Mac Leod). Brunck (Z. anorg. Ch. **10**, 222) findet, dass das Gemenge von $KClO_3$ und MnO_2 bei relativ niederer T. O mit einem nicht bestimmbaren Gehalt an Cl entwickele, und dass merkliche Mengen Cl erst beim Erh. des Zersetzungsrückstandes auf 400° auftreten. — Nach Fowler und Grant (l. c.) bewirken auch Zusätze der säurebildenden Oxyde: V_2O_5, WO_3, Cr_2O_3 und U_3O_8 zum $KClO_3$ Entwickelung von — Cl-haltigen — O bei relativ niedriger T.; hierbei bleibt ein Theil des O des $KClO_3$ im Rückstande als vanadin-, wolfram-, chrom-, uransaures K; Al_2O_3 wirkt anscheinend ähnlich, aber weniger energisch; Fe_2O_3, Ni_2O_3, Co_2O_3, CuO und MnO_2 bewirken zwar gleichfalls die Entwickelung von schwach Cl-haltigem O, finden sich jedoch unverändert im Rückstande. Bei Anwendung von MnO_2 verzögert ein Zusatz von Na_2CO_3 die Reaktion, wahrscheinlich, weil dadurch das nach der Annahme von Mac Leod, welcher sich Fowler und Grant anschliessen, intermediär entstehende K_2MnO_4 beständiger wird. CuO, BaO, PbO, ZnO, MgO beschleunigen die Zersetzung des $KClO_3$ nicht, auch nicht CaO_2, BaO_2, PbO_2, letztere weil sie ihren lose gebundenen O zu Gunsten der Bildung von $KClO_4$ abgeben und hierdurch in die wirkungslosen Monoxyde übergehen. Bei Anwendung hydratischer Formen auch solcher Oxyde, welche im anhydrischen Zustande die Zersetzung fördern, wird die Entwickelung von O verzögert, vermuthlich infolge Verbrauches von Wärme zur Zersetzung der Hydroxyde und zur Verdampfung des gebildeten Wassers. Von Einfluss auf die Wirkung ist auch die physikalische Form der zugesetzten Oxyde. So ist auf trockenem Wege dargestelltes CuO wirkungslos. Endlich bestätigen Fowler und Grant auch die Wirksamkeit gewisser indifferenter Zusätze wie Glaspulver, Sand, Kaolin. Vergl. dagegen Sodeau (Proc. Ch. Soc. **17**, 149). — Zersetzung der Chlorate durch Hitze im Allgemeinen unter Bildung von O, Cl, Oxyden und Chloriden in fallweise wechselnden Mengen siehe bei den Chloraten.

Kassner (Z. angew. Ch. **1891**, 170; P. **12**, 486) gewinnt O, indem er auf ein unmittelbar vorher herzustellendes Gemenge von BaO_2 und Ferricyankalium H_2O einwirken lässt, Tommasi (Ch. Z. **17**, Rep. 222) durch Einwirkung von Essigsäure auf MnO_2 und BaO_2, Habermann (Z. angew. Ch. **1892** durch Elektrolyse von 20 % K_2CrO_4 enthaltenden verd. H_2SO_4.

Nach Frenzel, Fritz und V. Meyer (B. **30**, 2515) bleibt

K_2O_4, welches in Glas schon beim Sied. des Diphenylamins O ausgibt, im Silberröhrchen selbst bei der Erweichungs-T. des Glases unzersetzt, liefert jedoch O in einem Strome von H, CO oder CO_2 schon beim Sied. des S. Im ersten Falle dürften sich die Reaktionen: $K_2O_4 + 3H_2 = 2KOH + 2H_2O$ und $2K_2O_4 + 2H_2O = 4KOH + 3O_2$, im zweiten der Vorgang $K_2O_4 + CO = K_2CO_3 + O_2$, im dritten die Wechselwirkung $K_2O_4 + CO_2 = K_2CO_3 + 3O$ vollziehen. — H. Erdmann (A. **294**, 68) konstatirt das Auftreten von O bei der Reduktion von RbO_2 durch H und nimmt zur Erklärung die intermediäre Bildung von H_2O_2 an, was jedoch nach Frenzel, Fritz und V. Meyer nicht nothwendig ist. — Die O-Entwickelung aus Ag_2O beginnt nach Frenzel, Fritz und V. Meyer (l. c.) im Luftstrome bei 250°, im H-Strome bei 100°, in CO schon bei gew. T., wobei die T. bis 300° ansteigt. Die Bildung von O erscheint hier als Folge der durch den Reduktionsvorgang eintretenden Erhöhung der T. Nach Denselben (l. c.) gibt $KMnO_4$ in Luft bei 218°, in H schon bei 155° geringe, bei 182° unter Erglühen und Bildung von Knallgas grössere Mengen und bei derselben T. in CO nur wenig O aus.

Anodische Entwickelung von O bei Elektrolyse von Alkalichloridlösungen, Foerster und Sonneborn (Z. Elektroch. **6**, 597).

Technische Darstellung. Die mittelst Linde's Verfahren (siehe bei Luft, S. 152) erhaltene „flüssige Luft" ist viel reicher an O als die gasförmige atmosphärische. Sie enthält bei einem SG. von 1,015 53,6% O und kann durch fraktionirte Verdampfung, bei welcher die erst entweichenden Gasantheile die N-reicheren sind, auf für technische Zwecke genügend reinen O von im Maximum etwa 94% Gehalt verarbeitet werden. — Kassner (D. **278**, 468; St. **11**, 134; P. **17**, 138; Gas **34**, 315; Ch. Z. **22**, 225; Ph. C. **127**, 412; Ch. J. **17**, 1242; Ch. Z. **24**, 615; vergl. Peitz, P. **12**, 204; Schaefer, Ch. Z. **24**, 564) gewinnt O mit bloss 2—3% N durch Einwirkung von CO_2 auf Calciumplumbat, Ca_2PbO_4, und Regeneration des Ausgangsmaterials durch den atmosphärischen O nach $Ca_2PbO_4 + 2CO_2 \rightleftarrows O + 2CaCO_3 + PbO$. — Verbesserung des Verfahrens von Brin (I, 382) und der Apparate hierfür, Brin's Oxygen-Comp. und Murray (J. S. J. **13**, 836). — Modifikationen des Verfahrens von Tessié du Mothay: Lapointe (P. **18**, 428), Dutranblay und Lugan (J. P. Ch. [6] **6**, 392), Bowmann (J. S. J. **10**, 482; **11**, 312; P. **12**, 1035), Fanta (J. S. J. **10**, 854; P. **15**, 318), Parkinson, J. S. J. **10**, 947; **11**, 633), Webb und Rayner (J. S. J. **11**, 773; P. **14**, 720), Chapman (J. S. J. **12**, 697; P. **14**, 1047). — Technische Gewinnung von O neben H auf elektrolytischem Wege, Hammerschmidt und Hess (Ch. Z. **22**, 123). — Lawson (P. **13**, 695) gewinnt O aus atm. Luft, indem er sie ozonisirt und so zur Darstellung leicht zersetzlicher O-Verbindungen verwendet, welche erh. den ursprünglichen Stoff und O liefern.

Physikalische Eigenschaften des gasförmigen O. *Dichte* des O, aus Chloraten, $KMnO_4$ und durch Elektrolyse dargestellt, 1,10535 und als Mittel dieser und der Bestimmungen von Regnault (korr. 1,10562), v. Jolly (korr. 1,10502), Leduc (1,1050): 1,10525, sämmtliche Werthe auf atm. Luft bezogen (Rayleigh, Proc. R. Soc. **1893**,

314); 1,10523 (Leduc, C. r. **123,** 805). — D. gegen H unter Berücksichtigung der Korrektur für die Volumänderung des Ballons beim Evakuiren 15,905 (Leduc, C. r. **113,** 186), 15,90 (Leduc, C. r. **115,** 41), 15,884 (Rayleigh, Proc. R. Soc. **43,** 356), 15,882 (Rayleigh, ibid. **1893,** 319), 15,9002 (Morley, Am. **17,** 267; Smithsonian Contributions to Knowledge **1895;** O. **20,** 451), 15,8878 (Thomsen, Z. anorg. Ch. 12, 1). — Litergewicht 1,4293 g (Leduc, C. r. **123,** 805), 1,42951 bei 0° und 760 mm für Paris (Rayleigh, **1893,** l. c.), 1,42906 für Kopenhagen bei 0° und 760 mm in 64 m Meereshöhe, 1,42954 g für Paris (Thomsen, Z. anorg. Ch. 12, 1). — Morley (Smithsonian Contributions to Knowledge 1895; O. **20,** 68) hat unter thunlichster Eliminirung aller auffindbaren Fehlerquellen und Anbringung aller in Betracht kommenden Korrekturen in 3 Versuchsreihen das Gewicht von 1 L. O bei 0 und 760 mm unter dem 45. Breitegrade bestimmt. Die 1. Reihe ergab als Mittel von 9 Versuchen 1,42879 g ± 0,000034 g, die 2. als Mittel von 15 Versuchen 1,42887 g ± 0,000048 g, die 3. als Mittel von 24 Versuchen 1,42917 g ± 0,000048 g. Bei der 1. Reihe war der O aus $KClO_3$ dargestellt, und wurde Druck und T. jeder Gasprobe gemessen, bei der 2. Reihe Druck und T. einer jeden Probe des wie in der 1. Reihe dargestellten O jedesmal dem Drucke und der T. eines Normal-Vol. H gleichgemacht, bei der 3. Reihe der O theils aus $KClO_3$, theils durch Elektrolyse gewonnen, seine T. immer auf 0° gehalten und der jedesmalige Druck beobachtet. Als den richtigsten Werth sieht Morley 1,42900 g ± 0,000034 g an oder umgerechnet für Paris, 0° und 760 mm 1,42945 g ± 0,000034 g.

Die D. des gasförmigen O ist bei — 182° normal und unter verringertem Drucke verhält er sich bei dieser T. wie ein vollkommenes Gas (Dewar, Sil. [4] **11,** 291).

Brechungsvermögen, bezogen auf Luft, 0,9243 (Ramsay und Travers, Proc. R. Soc. **62,** 225).

Wenn man durch O (oder gewisse andere Gase) die Entladungen eines Induktoriums gehen lässt, erhält man ein Bandenspektrum. An dessen Stelle tritt ein Linienspektrum, wenn man in den Stromkreis eine Leydnerflasche und eine Funkenstrecke einschaltet. Von diesem Linienspektrum gänzlich verschieden ist jenes Linienspektrum, welches das ohne Funkenstrecke erzeugte Bandenspektrum begleitet und welches Schuster als Compoundspektrum bezeichnet hat. Da in dem mit Flasche und Funkenstrecke erzeugten Spektrum sich die Linien zu Serien vereinigen, welche den von Rydberg, Kayser und Bunge angegebenen Gesetzen folgen, schlagen Bunge und Paschen (P. A. [2] **61,** 641) dafür die Bezeichnung Serienspektrum vor. Die Messung der Linien des O-Spektrums ergab ihnen eine Bestätigung der bereits von Piazzi Smyth (Trans. Edinb. R. Soc. **32** [1884]) veröffentlichten Messungen. Um zu prüfen, ob die beiden Spektra des O von verschiedenen Schwingungen derselben Mol. oder von zwei verschiedenen Modifikationen des O oder von zwei durch Dissociation des O-Mol. entstandenen, von einander verschiedenen Gasen herrühren, hat Baly (Ch. N. **71,** 169) beide Spektra nach der von J. J. Thomsons bei der Untersuchung des H_2O-Dampfes angewandten Methode erzeugt und hierbei behufs Isolirung etwa auftretender differenter Gasantheile hohle

Platinelektroden angewendet. Bei langen Funken erhielt er an der Kathode ein Gas von der D. 15,78 bis 15,79, bei kurzen Funken ein Kathodengas von der D. 16,00 bis 16,05, während der verwendete O eine D. von 15,87 bis 15,89 besass. Hingegen wurde das Anodengas schwerer bei langen, leichter bei kurzen Funken als der ursprüngliche O. Das durch lange Funken erhaltene Kathodengas ergab bei abermaliger Einwirkung solcher Funken eine Kathodenfraktion mit der D. 15,75.

Komprimirter Sauerstoff, Handhabung, Müller (Z. f. physik.-chem. Unterr. **12,** 25).

Flüssiger Sauerstoff zeigt bei seinem Sied. (— 183,6°) das SG. 1,1321, woraus das spez. Vol. 0,8838 und das Molekularvol. 28,28 abgeleitet wird (Drugman und Ramsay, Soc. **77,** 1228). Ladenburg und Krügel fanden (B. **32,** 1415; vergl. auch ibid. 46) mittelst eines Senkkörpers aus Ag, dessen Ausdehnungskoeffizient nach Fizeau mit 0,000 051 85 angenommen wurde, das SG. 1,134, gegen Dewar's Angabe 1,1375. — Sied. — 180° (Dewar, Ch. N. **67,** 210), — 181,4° (Ladenburg und Krügel, B. **32,** 1818), von Dewar (Sil. [4] **11,** 291) mittelst eines mit H gefüllten Gasthermometers ermittelt, — 182,5; Estreicher (P. Mg. [5] **40,** 454) fand:

beim Drucke in mm Hg	743,8	629,1	479,1	279,1	179,1
den Sied.	— 182,5	— 183,3	— 185,8	— 190,5	— 199,0°
beim Drucke in mm Hg	91,8	41,8	31,8	21,8	7,5
den Sied.	— 198,7	— 203,4	— 204,8	— 206,8	— 211,2°

O ist im flüss. wie auch im gasförmigen Zustande stark diatherman (Dewar, Ch. N. **69,** 29), seine Verdampfungswärme 80 Calorien (Dewar, Ch. N. **67,** 210). — Durch eine Schichte flüss. O von 1 mm Dicke gehen von Licht mit der Wellenlänge 577—570 μ, entsprechend der gelbgrünen Region des Spektrums, in welchem der intensivste Absorptionsstreifen der Flüss. liegt, 84—89 %, von Licht mit der Wellenlänge 630 bis 638 μ, entsprechend dem Absorptionsstreifen der Flüss. in Roth, im Mittel 68 % (Olszewski und Witkowski, Anz. Ak. Kr. **1892,** 340; N. R. **8,** 75). — Flüss. O zeigt Absorptionsstreifen bei A und B des Sonnenspektrums und ausserdem fünf andere in Orange, Gelb, Grün und Blau. Diese Streifen sind wohl beim gasförmigen O, jedoch bei keiner Verbindung des O anzutreffen (Dewar, Ch. N. **67,** 210). Relativer Brechungsexponent 1,2232, absoluter 1,2235, bestimmt nach der Methode der totalen Reflexion (Olszewski und Witkowski, l. c.) gegenüber $\mu_D = 1{,}2236$, bestimmt von Dewar (Ch. N. **69,** 29) mittelst der Prismenmethode. Das Refraktionsäquivalent stimmt nahe überein mit dem von Landolt aus den Brechungsindices O-haltiger organischer Verbindungen berechneten und für gasförmigen O gefundenen Werthe 3,0316.

Stark magnetisch; sein magnetisches Moment verhält sich zu dem des Fe wie 1 : 1000 (Dewar, Ch. N. **67,** 210); leitet die Elektrizität nicht.

Starrer Sauerstoff wird als hellblaue Masse durch Abkühlung von flüss. O durch einen Spray von flüss. H erhalten (Dewar, Soc. 12./12. **1894;** Ch. N. **73,** 40).

Atomgewicht. Keiser (Am. **13,** 253) findet nach der I, 387 angedeuteten Methode fast genau 16. Noyes (Am. **13,** 354) hält den bereits früher (Am. **12,** 459) gemachten Einwand fest, dass infolge Verwendung zu langer Kautschukschläuche durch Diffusion mit dem O zum Palladiumwasserstoff H_2O gelangt und ein zu hohes O- und H_2O-Gewicht verursacht habe. — Rayleigh (Nature, **42,** 530; Sil. **41,** 220 und 270; Proc. R. Soc. **41,** 356) berechnet aus der D. des O gegen H, 15,884, und dem von ihm gleichfalls neu bestimmten Volumverhältnisse beider Gase bei der Bildung von Wasser 1 : 2,00023 das AG. 15,882 und (Proc. R. Soc. **1893,** 319) auf Grund der von ihm neu bestimmten D. des O 15,882 und des Volumverhältnisses 2,0002 (Morley) den Werth 15,880 mit einer Genauigkeit, welche er nicht grösser schätzt als $^1/_{3000}$ des Betrages. — Aus einer Neuberechnung der Versuchsergebnisse von van der Plaats (A. ch. [6] **7,** 529), welche auf Grund der Verbrennung eines gemessenen Vol. H zu gewogenem H_2O das AG. 15,94 bis 15,96 ergeben hatten, gelangt nun Rayleigh (l. c.) nach Anbringung der Crafts'schen (I, 382) Korrektur zu den richtigeren Werthen 15,86 bis 15,88. — Bezüglich der auf Verbrennung von H durch CuO beruhenden Bestimmung von Dumas (I, 387) hat Richards (Z. anorg. Ch. **1,** 187) in dem von ihm konstatirten N-Gehalte des CuO im Betrage von 0,006 bis 0,088 Gew.-% eine neue Fehlerquelle nachgewiesen, nachdem schon Morley (Am. **12,** 460) den Werth 15,96 der Dumas'schen AG.-Bestimmung als fehlerhaft und als zu hoch erklärt hatte. — Ditmar und Henderson (Ch. N. **67,** 54, 68, 77, 90, 104, 115, 126, 139, 151, 164) bemerken, dass Dumas bei seiner AG.-Bestimmung wahrscheinlich verabsäumt habe, das Gewicht des synthetisch erhaltenen H_2O auf den luftleeren Raum zu reduziren, und dass sich bei nachträglicher Anbringung dieser Korrektur aus den Versuchen von Ditmar das AG. 15,81 ergeben würde. Als weitere Fehler der Bestimmung von Dumas bezeichnen sie den Gehalt des H an O und an SO_2, welch letzteres beim Durchleiten von H durch H_2SO_4 entstehe. — Das von Erdmann und Marchand bei ihrer AG.-Bestimmung verwendete H war nach Ditmar und Henderson (l. c.), weil bloss mittelst $CaCl_2$ getrocknet, noch merklich feucht. — Unter Vermeidung der angegebenen Fehler und unter Berücksichtigung des vom Cu occludirten H berechnen Ditmar und Henderson (l. c.) aus ihrer eigenen Synthese des H_2O nach dem Verfahren von Dumas das AG. des O 15,866 für H = 1 oder das des H 1,0085 für O = 16. — Während ältere volumetrische Versuche von Scott (Proc. R. Soc. **42,** 396; Ch. N. **56,** 173) bei Annahme der auf H bezogenen Dichte des O 15,9627 zum AG. 16,01 geführt hatten, ergaben ihm neue Bestimmungen (Ch. N. **67,** 243; O. **11,** 832), bei welchen auf die Verunreinigung der Gase mit Kohlenwasserstoffen durch die Vaselindichtung der Hähne Rücksicht genommen wurde, vorerst als Volumverhältniss, in welchem sich H und O zu H_2O verbinden ($2,002435 \pm 0,00006$) : 1 bezw. ($2,002431 \pm 0,00006$) : 1, je nachdem die vorgefundenen Verunreinigungen an CO_2 u. s. w. aus beiden Gasen oder nur aus einem derselben stammten und nach Ausschaltung von 6 zweifelhaften Versuchen $2,002466 \pm 0,00003$ und weiterhin bei Annahme der Dichte der Gase, welche die letztvorangegangene Bestimmung Rayleigh's geliefert hatte, das AG. 15,862. — Leduc (C. r. **115,** 311) findet D.

des Knallgases 0,41423 und hieraus nach 0,06947x + 1,10503 (100 — x) = 41,423 den Gehalt des Knallgases an H in Vol.-% und weiterhin AG. des O 15,877 und damit übereinstimmend (C. r. **115,** 41) nach Dumas 15,88 bis auf 0,0001 genau. — Neuere Berechnungen führen Leduc (C. r. **128,** 1158) mittelst der Dichte des Knallgases zur Zahl 15,868. Das Gemenge von 2 Vol. H und 1 Vol. O muss daher mit Rücksicht auf die eben erwähnte gravimetrische Synthese des H_2O gegenüber dem Drucke vor der Mischung eine Druckvermehrung von 0,19 mm Hg ergeben (A. ch. 3./9. **1898,** vergl. Sacerdote und Berthelot, C. r. vom 27./3. **1898**). Nimmt man eine Druckvermehrung von bloss 0,15 mm an, so ergibt sich für die volumetrische Zusammensetzung des H_2O 0,06948x + 1,10523 (1 — x) = 1,0002 × 0,41423 und daraus das Verhältniss der AG. von O und H 2 × 1,10523 (1 — x) : 0,006948 x = 15,878. — Durch Verbrennung von als Palladiumwasserstoff gewogenem H und Wägung des entstandenen von P_2O_5 aufgenommenen H_2O fand Keiser (Am. **20,** 733) als Mittel von 4 eine Maximaldifferenz von 0,022 aufweisenden Versuchen für das Gewichtsverhältniss von O : H 7,937, von H_2O : H 8,943, für das AG. des O 15,880. — Morley (Am. **17,** 267) leitet aus der von ihm bestimmten D. des O gegen H, 15,9002, und dem Volumverhältnisse O : H bei Bildung von H_2O (2,0027 ± 0,00014) : 1, das AG. 15,879 ± 0,0011 ab, auf Grund der Synthese einer gewogenen Menge H_2O, aus einer in Form von Palladiumwasserstoff gewogenen Menge H und einer gewogenen Menge O. — Durch Verbrennung von aus Al entwickeltem H, dessen Gewicht durch Zurückwägen des Entwickelungsapparates ermittelt wurde, in O und Wägung des gebildeten H_2O hat J. Thomsen (Z. anorg. Ch. **11,** 14) das Gewichtsverhältniss zwischen O und H im H_2O mit 7,9345 ± 0,0022 und das AG. des O mit 15,8690 ± 0,0022 bestimmt. Durch sein Verfahren wollte Thomsen die Wägung grosser Gasvolumina mit ihren vielen Fehlerquellen umgehen. Aus dem von ihm zu 0,53510 ± 0,00001 bestimmten Litergewicht des durch Elektrolyse von Natronlauge erhaltenen Knallgases leitet Morley (Smithsonian Contributions to Knowledge 1895; O. **20,** 417) unter Berücksichtigung des darin enthaltenen geringen Ueberschusses an H und der Abweichung des H vom Boyle'schen Gesetze, sowie aller sonstigen Korrekturen das Volumverhältniss von H und O im Wasser 2,00269 und aus der Verbrennung von in Form von Palladiumwasserstoff gewogenen H in O, wobei der übrig bleibende Gasrest untersucht und gemessen, das gebildete H_2O gewogen wurde, das Gewichtsverhältniss von O zu H im H_2O 15,8792 : 2 als Mittel von 12 Versuchen ab. Während das erstangeführte Volumverhältniss und die D. der beiden Gase Morley zum AG. des O 15,868 führen, ergibt sich ihm aus der gravimetrischen Synthese des H_2O 15,8785. Als den zur Zeit der citirten Publikation richtigsten Werth sieht er 15,879 an. — Kritische Besprechung der bis dahin bekannten Bestimmungen des AG.-Verhältnisses von O und H, Morley (J. Am. **22,** 5).

Noyes (B. **24,** 238) hielt es schon 1891 für erwiesen, dass das AG. des O, bezogen auf H = 1, nicht grösser als 15,90 sei und wahrscheinlich zwischen 15,88 und 15,90 liege. Gleichzeitig weist er darauf hin, dass bei Beziehung auf O = 16 die AG. vieler und gerade die der wichtigsten Elemente als ganze Zahlen erscheinen. Er tritt daher für O = 16 als Basis der AG. ein. — Hill (Sil. [3] **49,** 405) glaubt, dass die relativ

grosse Löslichkeit des Argoniums in H_2O bei Bestimmung des AG. des O bisher unbeachtete Fehler hervorgerufen habe, und dass bei deren Berücksichtigung sich vielleicht das AG.-Verhältniss O : H = 16 : 1 ergeben würde. — Bezüglich des Verhältnisses der AG. von H, O und N siehe auch Hanssen (Ch. N. **76,** 304).

Aus dem hier über das AG. des O Mitgetheilten ergibt sich als richtigster und mehrfach sichergestellter Werth 15,88 für H = 1 oder für O = 16 das AG. des H = 1,01. Siehe S. 104.

Atomwärme des O, berechnet aus jenen Oxyden, welche unter geringster Volumkontraktion entstehen, 4,9 statt des Werthes von Kopp 4,0 (Stephan Meyer, B. **33,** 1918).

Werthigkeit. Heyes (P. Mg. [5] **25,** 321, 297) erklärt durch die Annahme der Quadrivalenz des O die Existenz der Krystallwasserverbindungen, die Polymerisationserscheinungen der Essigsäure, Aldehyde, Cyanate, Metaphosphate u. s. w. Schroeder (Ж. **26,** 50) zieht dieselbe Hypothese zur Erklärung der elektrolytischen Leitfähigkeit und Ionisirung in H_2O heran. Brühl (B. **28,** 2847 und 2866) leitet aus den optischen Eigenschaften des H_2O_2 die Vierwerthigkeit des O-Atoms ab und erklärt mittelst dieser Hypothese unter der Annahme, dass darin O als ungesättigtes Atom enthalten sei $(H - \dot{\underset{\cdot}{O}} - H)$, einige Eigenschaften des H_2O, so dessen ungesättigten Charakter, welche in dessen Lösungsvermögen für viele Stoffe zum Ausdruck komme, die Dissociationskraft des H_2O u. s. w. Diese Eigenschaften fänden sich auch bei anderen Verbindungen des O, jedoch um so weniger ausgeprägt als ihr O-Gehalt geringer. Vorher hat Traube O in H_2O_2 dreiwerthig angenommen (I, 432) und sich Vaubel (Ch. Z. **19,** 2297) für die Vierwerthigkeit des O-Atoms ausgesprochen. — Auch Collie und Tickle betrachten O als vierwerthiges Element wegen der salzartigen Additionsprodukte, welche das Dimethylpyron (und andere ähnlich konstituirte Verbindungen) mit HCl, HBr, HJ, HNO_3 u. s. w. bilden (Proc. Soc. **15,** 148; Soc. **75,** 710). Der auf der Vierwerthigkeit des O beruhende schwach basische Charakter der Dimethylpyrons wurde jüngst durch die eingehende Untersuchung von Walden (B. **34,** 4185) mittelst physikalisch-chemischer Methoden sichergestellt. Kehrmann (B. **32,** 2601) kommt zu derselben Schlussfolgerung durch Beobachtung weitgehender Analogien der Oxazinfarbstoffe mit den Safraninen; diese Anschauungen schliessen sich somit der auf ähnlichen Gründen ruhenden Ansicht von Meldola (I, 388) an. Während Zecchini (O. **19,** 431) die Existenz der salzartigen Verbindung von $(CH_3)_2O$ mit HCl, auf welche Friedel und Wurtz (Atom. Theorie) die Annahme der Existenz von vierwerthigem O stützten, bestreitet, und Kuenen (O. **37,** 485) die Frage noch nicht für spruchreif hält, stellt Jüttner (O. **38,** 56) fest, dass auch Diäthyläther HCl zu addiren vermag. Neuestens haben A. v. Baeyer und V. Villiger (B. **34,** 2679, 3612) gezeigt, dass O in allen Bindungsformen, in welchen er in organischen Verbindungen vorkommt, die Fähigkeit dieser bedingt, durch Addition von Säuren salzartige Verbindungen, Oxoniumsalze, zu bilden, welche den Ammoniumsalzen vergleichbar sind. In den Oxoniumsalzen fungirt O

als vierwerthiges Element. Die organischen O-Verbindungen (Alkohole, Aether, Aldehyde, Ketone, oxocyclische Verbindungen u. s. w.) verhalten sich wie schwache Basen, etwa wie die Nitrile, und bilden insbesondere leicht fassbare Salze mit komplexen Säuren, wie z. B. mit den Metallsyanwasserstoffsäuren, Phosphorwolframsäure, Platinchloridchlorwasserstoffsäure. Vergl. auch Willstätter (B. **33**, 1636), A. Werner, B. **34**, 3300, Hewitt, ibid. 3819, Bülow und v. Sicherer, ibid. 3916, J. Walker, ibid. 4115.

Lösungen des O in H_2O zeigen die Erscheinung der Uebersättigung. Eine bei niedriger T. gesättigte Lsg. muss bei höherer heftig geschüttelt werden, um für diese mit O gesättigt zurückzubleiben (Seyler, Ch. N. **67**, 87), und kann bei ruhigem Stehen 24—28 Stunden 10° über ihre Sättigungs-T. gehalten werden, ohne den Ueberschuss des O gänzlich abzugeben (Gill, J. of the Analytical Chemistry, **6**, 766). — Die Diffusion des O in H_2O von der Oberfläche aus vollzieht sich mit im Verlaufe des Vorganges abnehmender Geschwindigkeit. Diese Erscheinung ist durch den Sättigungsgrad der einzelnen Schichten des H_2O für O allein nicht zu erklären. Es muss vielmehr angenommen werden, dass die mit O beladenen Theilchen des H_2O sich nach abwärts bewegen und mit den unteren Schichten mischen, ähnlich wie dies bei der Diffusion anderer Lsgn. im Lsgs.-Mittel geschieht, wenn erstere spezifisch schwerer sind als letztere (Duncan und Hoppe-Seyler, H. **17**, 146).

Occlusion. Ag nimmt bei 450° 4,09 bis 5,43, Au 32,78 bis 48,49, Platinmohr 63,14 bis 77,14 Vol. O auf, Pd 6,99% seines Gewichtes, woraus auf die Bildung von Pd_2O zu schliessen wäre, welche 7,33% erfordert (Neumann, M. **13**, 40). — Platinblech und Platinschwamm absorbiren nur geringe Mengen von O und dieses vermuthlich bloss an der Oberfläche, Platinschwarz ca. 100 Vol. des Gases, welches bei 300° zu entweichen beginnt, während die Hauptmenge bei 400°, der Rest bei Rothglut ausgetrieben wird. Die Wärmelösung bei der Absorption von einem Grammatom O in Platinschwarz beträgt + 17600 cal. und ist möglicherweise durch die Bildung von Platinoxydul bedingt, dessen Bildungswärme für den hydratischen Zustand nach J. Thomsen + 17900 cal. beträgt. Die Bildung einer festen Lsg. von O in Pt ist mit Rücksicht auf die geringe Menge O, welche Platinblech und Platinschwamm aufnehmen, unwahrscheinlich. Druckerhöhungen von 1 auf 4,5 Atm. vermehrt die von Platinschwarz aufgenommene Menge O um 8,5 Vol. Mit O gesättigtes Platinschwarz nimmt beim Erw. in 0 bis 360° noch O auf (Mond, Ramsay und Shields, Ch. N. **72**, 5; O. **19**, 23; **25**, 657). — Der ebenso wie Platinschwarz dargestellte Palladiummohr enthält 1,65 Gew.-% = 130 Vol. O, welcher nicht durch blosses Erh. im Vakuum, wohl aber durch Erh. in H entfernt werden kann. In O erh., geht Palladiummohr unter Aufnahme von 1000 Vol. des Gases in eine braunschwarze Substanz über, welche 1½ mal mehr O enthält als Pd_2O erfordert. Die Absorptionswärme für 1 g O in Pd, + 1120 cal., liegt zwischen der von Thomsen ermittelten Bildungswärme von Pallado- und Palladihydroxyd. Der O wird anscheinend chemisch gebunden (Mond, Ramsay und Shields, Proc. R. Soc. **62**, 290; Z. anorg. Ch. **16**, 325).

Chemisches Verhalten. P, K, Na wirken auf flüss. O nicht ein (Dewar, Ch. N. **67,** 210), die Verbrennung von C, S organischer Substanz in flüss. O verläuft mit grosser Vehemenz.

Aktivirung des Sauerstoffs bei Autoxydationen. Nachdem bereits Schönbein 1864 (J. pr. **93,** 24) festgestellt hatte, dass bei der Autoxydation von Pb in Gegenwart von verd. H_2SO_4 fast genau so viel O, als zur Bildung von $PbSO_4$ verbraucht wird, aktivirt, d. h. in diesem Falle in H_2O_2 übergeführt wird, und von dieser Beobachtung ausgehend ein gleiches Mengenverhältniss zwischen dem an den autoxydablen Stoff gebundenen und dem aktivirten O allgemein für alle Autoxydationen angenommen hatte, wurde die Richtigkeit von Schönbein's Vermuthung nachgewiesen durch van't Hoff (O. **16,** 411) für die freiwillige Oxydation des P, Engler und Wild (B. **30,** 1669), Jorissen (B. **29,** 1707; **30,** 1051; O. **22,** 56), Engler und Weissberg (B. **31,** 3055; B. **33,** 1090), Engler (B. **33,** 1090), Engler und Frankenstein (B. **34,** 2933) für die Autoxydation von Aldehyden, Triäthylphosphin, Terpentinöl, Amylen, Hexylen, Styrol, Cyclopentadien, Diallyläther, Benzylallyläther, Dimethylfulven, Methyl- und Aethylfulven, Jorissen (O. **23,** 667) für die des Natriumsulfits, Manchot (A. **314,** 177; Habilitationsschrift, Göttingen 1899) für die hydrirten Chinone des Anthracens, Chrysens, Phenanthrens, sowie Hydrazotriazol und Hydrazomethyltriazol. Bedingung für einen derartigen Verlauf der Reaktion ist, dass neben dem autoxydablen Stoffe — Autoxydator nach Engler — noch ein zweiter zugegen sei, welcher, an sich zwar der Autoxydation durch freien O bei gew. T. unzugänglich, befähigt ist, den durch die Veränderung des Autoxydators aktivirten O aufzunehmen — Engler's Acceptor. Als solcher wurde bei der Autoxydation von H (als Palladiumwasserstoff), der Metalle (I, 393), des P, der Aldehyde, Kohlenwasserstoffe, Aethers und des Triäthylphosphins Indigolsg. (indigsulfonsaures Na), des Natriumsulfits Natriumarsenit, der von Manchot untersuchten Substanzen Barytwasser verwendet, welch letzteres während der Autoxydation Baryumsuperoxydhydrat ausscheidet.

In einzelnen Fällen wurde ein verschiedener Verlauf der Autoxydation festgestellt, je nachdem der Autoxydator ohne jede Beimengung oder in Gegenwart von Acceptoren der Wirkung des freien O ausgesetzt wurde, und erwies sich auch die Art dieser Beimengung als entscheidend für den Gang der Reaktion. So wird Benzaldehyd ohne Zusatz zu Benzoesäure oxydirt, indem 2 Mol. desselben 1 Mol. O aufnehmen: $2C_6H_5CHO + O_2 = C_6H_5 — CO_2H$ (Jorissen, O. **22,** 56), während bei Gegenwart von überschüssiger Indigolösung die doppelte Quantität O verbraucht wird, indem nicht nur der ganze Benzaldehyd zu Benzoesäure, sondern durch ebensoviel O, als die Bildung der Benzoesäure benöthigt, ein Theil der Indigolösung oxydirt wird (Jorissen, l. c.), und derselbe Aldehyd in Gegenwart von Acetanhydrid unter Verbrauch von doppelt so viel O, als zur Bildung von Benzoesäure nöthig wäre, 2 Mol. Acylsuperoxyd (Benzoylsuperoxyd $(C_6H_5CO)_2O_2$, Benzoylacetylsuperoxyd $C_6H_5CO — O_2 — COCH_3$, Acetylsuperoxyd $(CH_3CO)_2O_2$) entstehen lässt. Zur Erklärung der Autoxydation des Benzaldehyds nimmt Bodländer („Ueber langsame Verbrennung“

in Ch. V. **3**, 470) vorerst Addition von O_2 an 1 Mol. Benzaldehyd unter Bildung von Benzaldehydsuperoxyd $C_6H_5 - C\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O - H \\ O \end{matrix}\right.$ an. Bei Abwesenheit einer zweiten Substanz finde die Bildung von Benzoesäure statt nach: $C_6H_5 - C\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O - H \\ O \end{matrix}\right. + C_6H_5 - C\left\langle\begin{matrix} H \\ O \end{matrix}\right.$

$= 2\,C_6H_5 - C\left\langle\begin{matrix} O - H \\ O \end{matrix}\right.$. Bei Anwesenheit von Indigolösung gebe das Superoxyd ein Atom O an den Farbstoff ab und gehe hierbei in Benzoesäure über. Bei Anwesenheit eines Säureanhydrides endlich wechsle der Anhydridsauerstoff mit dem O_2 des Superoxydes seinen Platz:

$$C_6H_5 - C\left\langle\begin{matrix} O \\ | \\ O - H \\ O \end{matrix}\right. + O\left\langle\begin{matrix} CO - C_6H_5 \\ CO - C_6H_5 \end{matrix}\right. = C_6H_5 - C\left\langle\begin{matrix} O - H \\ O \end{matrix}\right.$$

$$+ \begin{matrix} O - CO - C_6H_5 \\ | \\ O - CO - C_6H_5 \end{matrix}$$

. B o d l ä n d e r's hypothetisches Benzaldehydsuperoxyd wurde in der Folge von v. B a e y e r dargestellt (B. **33**, 858), als ein Superoxyd charakterisirt und später (B. **33**, 2480) als Benzopersäure bezeichnet. Durch den Beweis der Existenz dieses Superoxydes hat die B o d l ä n d e r'sche Auffassung des Autoxydationsverlaufes beim Benzaldehyd an Wahrscheinlichkeit gewonnen. Wenn auch die endgültige Deutung der letztangeführten Autoxydation des Benzaldehyds noch zwischen J o r i s s e n (l. c.; B. **30**, 1951), E n g l e r und W i l d (B. **30**, 1669), N e f (A. **298**, 80) und B o d l ä n d e r („Ueber langsame Verbrennung" in Ch. V. **3**, 469) strittig ist, ist doch als erwiesen festzuhalten, dass Benzaldehyd durch zweckmässig geleitete Autoxydation in superoxydartige Verbindungen übergeführt wird, welche sich in vielen Stücken dem H_2O_2 ähnlich verhalten und namentlich fähig sind, die Hälfte jenes O, durch dessen Aufnahme sie aus Benzaldehyd und Acetanhydrid entstanden sind, an Stoffe wie Indigkarmin u. dergl. abzugeben, demnach diesen Antheil des O in aktiver Form enthalten.

Auch die Autoxydation von Triäthylphosphin verläuft in ähnlicher Weise. Bei Abwesenheit von H_2O nimmt es nahezu ein MG. O auf und geht zunächst in das feste Superoxyd $(C_2H_5)_3 \equiv P = O_2$ über, von welchem ein sehr kleiner Antheil mit noch unverändertem Triäthylphosphin das Monoxyd $(C_2H_5)_3 \equiv P = O$, ein überwiegender Theil durch Umlagerung Diäthylphosphinsäureäthylester

$$(C_2H_5)_2 = P \begin{matrix} = O \\ - OC_2H_5 \end{matrix}$$

bildet und ein Theil erhalten bleibt. Ist bei der Einwirkung von freiem O auf Triäthylphosphin H_2O zugegen, dann wird nur halb so

viel O aufgenommen wie bei Abwesenheit des H_2O und ist das Hauptprodukt der Reaktion $(C_2H_5)_3 \equiv P = O$, offenbar weil das H_2O, indem es die Ausscheidung des primär auch hier entstehenden Superoxyds verhindert, den fast glatten Verlauf der Umsetzung $(C_2H_5)_3 \equiv P = O_2 + (C_2H_5) \equiv P = 2(C_2H_5)_3 \equiv P = O$ ermöglicht. Hier spielt die eine Hälfte des Phosphins die Rolle des Autoxydators, die andere die des Acceptors. Vollzieht sich endlich der Vorgang in Gegenwart von überschüssiger Indigolösung, so wird auf ein MG. des Phosphins 1 MG. O verbraucht und von diesem die Hälfte in dem fast glatt gebildeten $(C_2H_5)_3 \equiv P = O$ wiedergefunden, während die andere Hälfte zur Oxydation eines Theiles der Indigolösung verbraucht wird (Jorissen, Engler und Wild, Engler und Weissberg).

Die Autoxydation des Dimethylfulvens in Benzollsg. $(CH_3)_2 = C_5H_4$ führt zum Dimethylfulven-Diperoxyd $C_8H_{10}(O_2)_2$ bei Abwesenheit von Indigolsg. Ist Letztere zugegen, dann wird gerade die Hälfte der zur Bildung des Diperoxyds nöthigen Menge O zur Oxydation der Indigsulforsäure verbraucht (Engler und Frankenstein, B. **34,** 2933).

Bei der langsamen Oxydation des Terpentinöles hat sich irgend ein bestimmtes Superoxyd bisnun nicht isoliren lassen. Indess haben Engler und Weissberg (B. **31,** 3055) nachgewiesen, dass in diesem Falle weder Ozon noch H_2O_2 auftritt, aber unzweifelhaft C-Verbindungen superoxydischen Charakters entstehen. Denn der aktive O lässt sich nicht durch einen Luftstrom aus dem Oele austreiben, der Flüss. lässt sich durch H_2O kein H_2O_2 entziehen und das Terpentinöl gibt nicht die für H_2O_2 charakteristische blaue Färbung mit Chromsäure und Ae., welche man ohne Weiteres erhält, wenn man Terpentinöl mit einer sehr geringen Menge H_2O_2 versetzt. Hingegen gibt das autoxydirte Terpentinöl Superoxydreaktionen mit Titan- und Vanadin-Schwefelsäure. Bleibt die primär aus Terpentinöl entstandene aktive O-Verbindung im Lichte oder bei höherer T. längere Zeit mit dem noch unveränderten Antheile in Berührung, so findet innere Oxydation statt und der aktive O verschwindet. Ebensowenig wie beim Benzaldehyd und beim Triäthylphosphin ist die langsame Oxydation beim Terpentinöl an die Gegenwart von H_2O gebunden, wie dies Nef (A. **298,** 280) behauptet und die Theorie der Autoxydation von Moriz Traube fordert. Ist jedoch H_2O zugegen, dann bildet sich auch bei der Autoxydation des Terpentinöles vermuthlich aus einem intermediär entstandenen Superoxydhydrate H_2O_2. In Gegenwart von indigsulfonsaurem Na wird die Hälfte des vom Terpentinöle aufgenommenen O an dieses abgegeben.

Bach (C. r. **124,** 2; 951 M. sc. [4] **11,** II, 479) hat mittelst Titan- und Vanadin-Schwefelsäure und der von ihm zur Prüfung auf H_2O_2 in den Pflanzen verwendeten Mischung von $K_2Cr_2O_7$, Anilin und Oxalsäure die Gegenwart von superoxydischen Stoffen nachzuweisen vermocht, nachdem Luft im Lichte oder im Dunkeln eingewirkt hatte auf: H, P, Na, K, Zn, Fe, Pb Methyl-, Aethyl-, Propylalkohol, Glycerin, Form-, Acet-, Benzaldehyd, Essig-, Oxal-, Weinsäure, Diäthyläther, Acetanhydrid, Glukose, Phenol, Resorcin, Brenzkatechin, Pyrogallol, Tannin, Dimethyl- und Diäthylanilin, Phenylhydrazin, Form- und Acetamid, Terpentinöl, Benzol, Petroläther, Chininsulfat, Morphinacetat, Brucin und Strychnin.

Vollziehen sich derartige langsame Verbrennungen bei Gegenwart

von H_2O, dann rührt, wie in zahlreichen Fällen von Schönbein, Moriz Traube u. A. bereits früher konstatirt worden ist, die Superoxydreaktion von H_2O_2 her, ohne dass sich entscheiden lässt, ob dieses gemäss der Anschauungsweise von Moriz Traube und Nef primär durch Spaltung von H_2O-Mol. und Addition von je 2 der abgespaltenen H-Atome an O_2 entstanden ist, oder sekundär aus einem zunächst durch Addition des ungesättigten Mol. des Autoxydator an das sich gleichfalls wie eine ungesättigte Verbindung verhaltende daher additionsfähige Mol. O_2. Werden jedoch durch Autoxydation in Abwesenheit von H_2O Superoxyde gebildet — und dass dies oft wirklich geschieht, geht ja aus Vorstehendem deutlich hervor — dann ist nach Bach (l. c.), sowie nach Engler, Wild und Weissberg und auch nach Jorissen (B. **30,** 1669; **33,** 1097; **30,** 1051) der Vorgang als eine Addition des Autoxydators und des Mol. O_2, das primäre Produkt der Autoxydation als ein Superoxyd im Sinne Mendelejeff's oder, was dasselbe, als ein Holoxyd im Sinne Traube's (I, 395) aufzufassen, und als Ursache der Aktivirung des O erscheint die Fähigkeit der gebildeten Superoxyde — mit Einschluss des H_2O_2 — energischer als freier O oxydirend zu wirken und zwar durch Abgabe der Hälfte jenes O, durch dessen Aufnahme sie aus dem Autoxydator oder aus 2H entstanden sind. Unter Berücksichtigung der bei der Autoxydation von Benzaldehyd gemachten Erfahrungen, wobei jedoch die durch Bodländer wahrscheinlich gemachte Bildung der Benzopersäure nicht berücksichtigt ist, stellen Engler und Weissberg (B. **33,** 1097) noch einen zweiten Typus von Autoxydation auf: O_2 spaltet lose gebundene 2H aus dem Mol. des Autoxydators ab und addirt sich mit ihnen zu H_2O_2, während der Rest des Autoxydators unter Aufnahme von O_2 ein Superoxyd bildet. Es kann aber auch — Engler und Weissberg's dritter Typus — O_2 mit lose gebundenem H des Autoxydators H_2O_2 bilden und der Rest als solcher einzeln oder gepaart bestehen bleiben und dabei den Charakter eines Superoxyds besitzen oder auch nicht (Autoxydation von Phenolen, Hydrazoverbindungen, der kaustischen Alkalien und Erdalkalien). In allen Fällen kommt der freie O zu zwei Atomen, also in molekularer, wenn auch gelockerter Form zur Wirkung, so dass O_2 als ungesättigte, Additionsprodukte bildende Verbindung anzusehen ist. Die Thatsache, dass das Licht die Autoxydation vieler Stoffe beschleunigt, deutet darauf hin, dass die O-Mol. durch Belichtung in einen aktiven Zustand versetzt werden, vermuthlich durch Lockerung der Bindung ihrer Atome.

Wenn auch die Autoxydationstheorie von Bach und Engler den Verlauf einer grösseren Zahl von Fällen langsamer Oxydation sammt den nebenherlaufenden Erscheinungen genügend erklärt, so sind doch auch Autoxydationen bekannt, auf welche diese Theorien nur unter Zuhülfenahme besonderer Annahmen, deren Zulässigkeit noch zu erweisen wäre, angewendet werden kann. Dahin gehört die Oxydation von Na_2SO_3 durch freien O, wobei nach der Superoxydtheorie zunächst $Na_2SO_3(O_2)$ entstehen müsste, welches gegen Na_3AsO_3 aktiv wäre nach: $Na_2SO_3(O_2) + Na_3AsO_3 = Na_2SO_4 + Na_3AsO_4$, während die Traubesche Theorie die Reaktionsfolge: $Na_2SO_3 + H_2O = Na_2SO_4 + 2H$; $2H + O_2 = H_2O_2$; $H_2O_2 + Na_3AsO_3 = H_2O + Na_3AsO_4$ fordert. Für

die Bildung einer superoxydartigen Verbindung $Na_2SO_3(O_2)$ liegen jedoch zur Zeit keine genügenden Anhaltspunkte vor. Hingegen scheint bei der Aktivirung von O durch Ferroverbindungen die primäre Bildung eines Superoxyds FeO_2 neuestens durch Manchot und Herzog (Z. anorg. Ch. **27**, 397), sowie Manchot und Glaser (ibid. 420) wahrscheinlich gemacht. Bei der Oxydation von Kobaltcyanür ist nach Manchot und Herzog (l. c.) Spaltung von H_2O im Spiele, dessen OH zur Oxydation der Co-Verbindung, dessen H mit O_2 zur Bildung von H_2O_2 verwendet wird.

Ebenso hypothetisch wie die Erklärung der Autoxydation des Na_2SO_3 ist die von Jorissen (Inauguraldissert. 1896, 4) und von Bodländer (l. c.) gegebene Erklärung der Aktivirung von O bei der Autoxydation des P. Nach Schönbein (J. pr. **55**, 11) wird für je 1 AG. oxydirten P 0,6, nach van't Hoff (O. **16**, 411) 0,43—0,6 AG. O aktivirt, gleichgültig ob Phosphorsäure oder phosphorige Säure entsteht, und dürfte nach Letzterem die 0,5 AG. überschreitende Menge von aktivem O auf Rechnung der Oxydation des P zu Unterphosphorsäure zu setzen sein. Jorissen nimmt an, dass die Aktivirung bei der Bildung des hypothetischen Anhydrids der unterphosphorigen Säure P_2O eintritt, welcher im Sinne der Bach-Engler'schen Theorie die Entstehung des Superoxyds P_2O_2 vorangehen müsste, um die Aktivirung von 0,5 AG. O verständlich zu machen. Durch Annahme weiterer Autoxydation eines relativ kleinen Antheiles der primär entstandenen Oxyde — etwa P_2O_2 zu P_2O_4 oder P_2O zu P_2O_3 — liesse sich der beobachtete Ueberschuss an aktivem O über 0,5 AG. hinaus erklären.

Die Bach-Engler'sche Erklärungsweise der Autoxydationserscheinungen lässt den Zusammenhang zwischen dem Sauerstoffdrucke und der Geschwindigkeit der Oxydation, welcher schon seit längerer Zeit konstatirt und in einigen Fällen in neuerer Zeit eingehender studirt worden ist, gänzlich bei Seite. Van't Hoff (O. **16**, 471) wurde durch Beobachtungen auf diesem Gebiete zu Anschauungen über Autoxydation geleitet, welche der Superoxydtheorie diametral entgegengesetzt sind.

Aus Beobachtungen von Evan (Ch. N. **70**, 90; O. **16**, 311), denen zufolge die Geschwindigkeit der Oxydation des P, S und des Acetaldehyds bei geeigneten Drucken der Quadratwurzel des O-Druckes proportional ist, schliesst van't Hoff, dass in diesen Fällen der O nicht in seiner molekularen Form wirksam sei, sondern möglicherweise schon vorher vorhandene Spaltstücke des O-Mol., deren Menge, falls es sich um ein Gleichgewicht $O_2 \rightleftarrows 2\,O$ handelt, sich im Verhältnisse der Quadratwurzel des O-Druckes ändern würde. Dabei glaubt er eine Spaltung nicht in neutrale, sondern in elektrisch geladene Atome, Ionen, annehmen zu müssen. Von den entgegengesetzt geladenen O-Ionen bevorzugt der P die einen, während die anderen dem O ihre Ladung mittheilen. Letztere kommt nun durch eine sekundäre Reaktion wie Ozonbildung, Oxydation von Indigo zum Ausgleiche. Die Nebel bei der Autoxydation des P in Gegenwart von H_2O erinnern an die Wahrnehmung von Helmholtz, dass H_2O-Dampf unter elektrischem Einflusse Nebel bilde. Bei Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen oxydirt sich der P unter Auftreten einer eigenthümlichen, den ganzen Kolben füllenden von dem gewöhnlichen Leuchten des P verschiedenen

Flammenerscheinung vorwiegend zu phosphoriger Säure. Unmittelbar darauf scheint die Oxydation gehemmt, wobei zu konstatiren ist, dass es nicht an O, auch nicht an P-Dampf fehlt und nach den Beobachtungen von Chappuis (Bl. [2] **35**, 419) über die Abhängigkeit des Leuchtens des P von der Gegenwart des Ozons auch ausgeschlossen ist, dass die Hemmung durch Ozon bewirkt sein könnte. Dieser Stillstand wird durch Schütteln mit namentlich sauerer Indigolösung rasch behoben, verschwindet aber allmählich auch von selbst. Van't Hoff ist geneigt, ihn der elektrischen Ladung der überschüssig vorhandenen positiven oder negativen O-Ionen zuzuschreiben. In ähnlicher Weise erklärt er (Verh. d. Frankf. Naturforscherges. 1. Hälfte, 107, **1897**) die Autoxydation des S und des Acetaldehyds. Nach Bredig und Pemsel (Phot. Arch. **1**, 33) wird jedoch die Geschwindigkeit der Oxydation von Na_2SO_3 nicht beschleunigt, wenn die Luft unmittelbar vor Eintritt in die Lsg. der Wirkung der ultravioletten, Röntgen-, Uran- oder Phosphor-Strahlen ausgesetzt wird. Diese Beobachtungen sprechen gegen eine Aktivirung von O durch Bestrahlung und auch gegen die Annahme von besonders reaktionsfähigen Ionen in Gasen.

Aktivirung von O durch Metalle, beschleunigende Wirkung von Ferro- und Mangansalzen, sowie von organischen Katalysatoren bei Oxydationen siehe Bodländer „Ueber langsame Verbrennung" in Ch. V. 3, 433—441, sowie dieses Werk bei Mn und Fe.

Physiologisches Verhalten. Die Bedeutung des O für die elementare Bewegung des Protoplasma wurde neuerdings experimentell durch Kühne (Z. B. **35**, 43 und **36**, 425) erwiesen. — O von mindestens 2 Atm. oder Luft von mindestens 10 Atm. Druck ermöglichen das Leben von Thieren in Gegenwart von selbst 6 % CO. Doch bleiben die Thiere nur dann am Leben, wenn man sie aus dem Apparate entlässt, nachdem alles CO allmählich durch O verdrängt worden ist (Mosso, C. r. **131**, 483).

Nachweis. Beim Nachweise von O in Gasgemengen durch Absorption mittelst alkalischer Pyrogallollsg. ist bekanntlich zu berücksichtigen, dass das Reagens unter Umständen CO entwickelt. Nach Clowes (J. S. J. **15**, 170) ist dies dann der Fall, wenn eine in 100 ccm H_2O 10 g Pyrogallol und 24 g KOH enthaltende Lsg. mit einem Gasgemenge in Berührung kommt, welches mehr als 28 % O enthält; die Bildung von CO unterbleibt jedoch selbst in reinem O, wenn eine Lsg. angewendet wird, welche in 100 ccm H_2O auf 5—10 g Pyrogallol 120 g KOH enthält. Nach Berthelot (C. r. **126**, 1066) soll das Reagens 4- bis 5mal mehr Pyrogallol enthalten als zur Absorption des O nöthig wäre und daneben sehr viel KOH. — Oechsner de Koninck (Ch. N. **64**, 45) verwendet zur Absorption des O eine mit KOH versetzte Lsg. von $FeSO_4$ und Seignettesalz, und nach Berthelot (C. r. **127**, 24; A. ch. [7] **15**, 294) dürfen zu diesem Zwecke Chromosalzlsgn. nur in Abwesenheit freier Säure verwendet werden, weil andernfalls H gebildet wird. — Chlopin (A. H. **37**, 22; Ж. **70**, 750) verwendet zur Bestimmung von O in Gasgemengen die von Winkler (B. **22**, 1764) zur Bestimmung von in H_2O gelösten O ausgearbeitete Methode: Einwirkung von Manganhydroxydul und Titration des durch das gebildete Mangan-

hydroxyd aus KJ nach Zusatz von HCl ausgeschiedenen J. — Kreider (Sil. [4] **2,** 361) ermittelt den O, indem er das durch denselben aus HJ bei Gegenwart von NO abgeschiedene J bestimmt.

Verwendung. Der ca. 50%ige O, welcher nach dem Verfahren von Linde aus flüss. Luft zu einem Preise von ungefähr 1,2 Pf. für 1 cbm dargestellt werden kann, würde nach Hempel (Ch. J. **22,** 1) vortheilhafte Verwendung finden beim Schwelgas- und Wassergasprozesse behufs Erzeugung eines hochwerthigen stickstoffarmen Heizgases selbst aus minderwerthigem Material, bei Verarbeitung des Weisseisens im Konverter, bei Gewinnung von Si-ärmeren Roheisen im Hochofen, bei der Stahlbereitung, bei der Fabrikation von SO_3 und von Cyanverbindungen nach den Frank'schen Patenten. — Die „Gesellschaft für Linde's Eismaschinen" (P. **19,** 924) lässt am Sprengorte durch Mischung von oxydablen Substanzen, wie C, S und dergl. mit flüss. O Sprengmittel herstellen.

Ozon.

Vorkommen. Der Ozongehalt der Luft wächst mit der Höhe der Luftschichten: die Luft in Chamonix in 1050 m Höhe enthielt 3,5 mg, die auf dem Montblanc in 3020 m Höhe 9,4 mg in 100 cbm (De Thierry, C. r. **124,** 160). — Die Vegetation begünstigt das Auftreten des Jodkalium-Stärke-Papier bläuenden Agens in der Atm. (Ozon ?): während Feld- und Waldluft die Bläuung immer bewirkte, blieb sie in der Luft von Paris mitunter aus, namentlich zur Zeit von atm. Störungen (Peyrou, C. r. **119,** 1206). — Nach Schoene's spektroskopischen Untersuchungen (Schoene, Tagebl. d. Congr. russ. Naturforscher und Aerzte zu Moskau **1894,** Nr. 10; Z. anorg. Ch. **6,** 333; **7,** 49) enthalten die niederen Luftschichten Morgens weniger Ozon als Abends, fällt das Maximum des Ozongehaltes auf die Monate Februar und März, das Minimum auf den Juli und zeigt das Spektroskop während der Gewitter und starker Regengüsse nie die Anwesenheit des Ozons an.

Darstellung und Bildungsweise. *Elektrische Ozonisation.* Neue Ozonisatoren haben Schneller (P. **16,** 398), Seguy (C. r. **122,** 1120), Teclu (Verlesungsapparat, J. pr. [2] **60,** 402), Warren (Ch. N. **70,** 41) angegeben. Der des Letzteren besteht aus Glasröhren von 3 Fuss Länge und 1,5 Zoll Durchmesser, im Innern mit quadratischen Stanniolblättchen belegt; die Blättchen jeden Röhrenendes sind mit denen des nächsten und die am Ende der ersten und letzten Röhre mit einem Induktorium leitend verbunden, während die Röhren derartig kommuniziren, dass sie sämmtlich von O oder Luft durchströmt werden können.

Der von Labbé und Oudin (C. r. **113,** 141) bei ihren physiologischen Versuchen zur Ozonisation der Luft grösserer Räume verwendete Ozonisator bestand aus einer Batterie von 10 je 80 cm langen

konzentrischen Röhrenpaaren, von welchen jedes aus einer evakuirten inneren Röhre und einer mit Metall belegten äusseren bestand. Die während der Entladung im ringförmigen Raume zwischen den beiden Röhren sich einstellende Temperaturerhöhung genügte, die Zirkulation der Luft durch diese Vorrichtung im Gange zu erhalten. Bei 7000 Volt Spannung gelang es mit einer solchen Batterie, die Luft eines Raumes von 300 cbm auf einen Ozongehalt von 0,11—0,12 mg im L. zu bringen. — Nach Beill (M. **14**, 71) ist unter sonst gleichen Umständen der Betrag des gebildeten Ozons von der T. abhängig. Bei einer Stromstärke von 2,6 Amp. und einer Funkenlänge des verwendeten Induktors von 22,5 mm betrug

die Menge O_3 in % des O:	10,	7,8,	6,8,	5,2,	4,7,	3,	1,3	0,8,	0,3,
bei den Temperaturen:	—73,	—20,	0,	+20,	35,	59,	78,	100,	132 ° C.

Bei Tn. von $+20^0$ abwärts fallen bei Anwendung von trockenem O wegen schlechter Elektrizitätsleitung die Ergebnisse unregelmässig aus. Dies wurde vermieden, wenn beim O eine Spur Feuchtigkeit belassen wurde. Vergl. auch Ladenburg (B. **34**, 3851).

Bei normalen Entladungen im Apparate von Brodie ist die bei gegebener T. und gegebenem Drucke erzeugte Maximalmenge des entstehenden Ozons innerhalb 33 und 69 cm-g.-s.-Einheiten unabhängig von der Potentialdifferenz. Ist der Weg der Entladungen an irgend einer Stelle sehr kurz, so ist die Maximalmenge verkehrt proportional der angewandten Potentialdifferenz und ist kleiner bei sehr grosser, grösser bei einer geringeren Zahl der Entladungen, grösser in dünnwandigen Apparaten, welche den Entladungen sehr dünne Gasschichten darbieten. In letzterem Falle ist allerdings die Zeitdauer für die maximale Ozonisation einer grösseren Menge O eine entsprechend grössere. Die Geschwindigkeit der Ozonbildung wächst mit der Potentialdifferenz, endlich wirkt ein Induktor besser als eine Influenzmaschine (Shenstone und Priest, Ch. N. **67**, 284; Soc. **63**, 938). — Nach Mac Leod, Shenstone, Ramsay und Cundall (Ch. N. **68**, 151) ist durch stille Entladungen die Bildung von 7,5 % des O an Ozon leicht zu erreichen, wenn das Gas völlig trocken ist. — Nach Warburg (Sb. Ak. B. **1900**, 712) nimmt die Ozonisation durch Spitzenentladung mit steigender T. hauptsächlich darum ab, weil die desozonisirende Wirkung der Entladung wächst, während die Ozonisation selbst sich nur wenig mit der T. ändert. Das Ozonmaximum war im Apparate von Warburg bei negativer Entladung etwa dreimal so gross wie für die positive, weil die ozonisirende Wirkung beider Arten von Entladung ungefähr in diesem Verhältnisse steht, während die desozonisirende Wirkung ungefähr gleich ist. Der Temperatureinfluss ist für beide Entladungsarten gleich gross. Der Gesammtgehalt von strömendem O an Ozon wächst mit der Geschwindigkeit des Gasstroms, weil bei grosser Geschwindigkeit die Zerstörung von Ozon durch die Entladungen kaum mehr zur Geltung kommt. Nach Otto (A. ch. [7] **13**, 77) ist die Ausbeute an Ozon bei Anwendung von Wechselströmen proportional den Perioden derselben, wenn während der Ozonbildung durch geeignet konstruirte Ozonisatoren, wie er deren zwei beschreibt, und durch Anwendung von Strömen passender Spannung Erwärmung vermieden wird.

Bei konstanter Stromintensität nähert sich die Menge des Ozons

einem Grenzzustande, welcher von der Zeit, nicht von der Stromstärke abhängt, aber in seinem Betrage nicht genau festgestellt werden konnte; bezüglich der Kosten ist es vortheilhafter den Ozonisationsgrad nicht zu hoch zu steigern. So ist z. B. die Erreichung eines Ozongehaltes von 70 ‰ mit einer 90mal grösseren Ausgabe verbunden als die von 5 ‰. Tabelle im Original (Chassy, C. r. **133,** 789) und Ch. C. **1901,** II, 1328. Nach Ladenburg (B. **34,** 3849) wird bei gegebener Spannung des Primärstromes die beste Ausbeute an O_3 bei einer bestimmten Stromintensität erhalten, während sie oberhalb und unterhalb dieser Intensität verringert erscheint. Bei Anwendung von 30 Accumulatorenzellen, einer Induktionsspirale von 20 cm Durchmesser und 42 000 Unterbrechungen des Primärstromes in der Minute lag das Optimum der Stromstärke bei 2,5 Amp.

Freiwillige Ozonbildung in O von geringem Drucke nimmt Sutherland (P. Mg. [5] **43,** 201) an, um die von Bohr (P. A. [2] **27,** 459) an stark verd. O beobachtete Abweichung vom Boyle'schen Gesetze und Diskontinuität der Isotherme von 11°—14° bei einem Drucke des O von 0,7 mm oder die hierdurch angezeigte Volumänderung, ferner die abnorm grosse ablenkende Wirkung des O auf das Crookes'sche Radiometer zu erklären. Ausserdem lässt sich Sutherland zu dieser Annahme auch durch Ueberlegungen kinetischer Art leiten, hält jedoch auch die Ionisirung des O bei geringen Drucken für nicht ausgeschlossen. Hält man an seiner Hypothese fest, dann würde die Ozonbildung bei einem gewissen Drucke beginnen und von da ab mit fallendem Drucke zunehmen. Durch sie würde auch die von Baly und Ramsay beobachtete Zunahme des Ausdehnungskoeffizienten des O bei sehr starken Verdünnungen und theilweise auch das Auftreten des Ozon in der Atm. zu erklären sein. Indess vermochten Threfall und Martin (Ch. N. **76,** 283) bei 0° und 0,7 mm Druck in O keine Ozonbildung zu beobachten, obzwar es sich bestätigte, dass unter diesen Umständen eine Volum- bezw. Druckverringerung eintrat, je nachdem der Druck oder das Vol. konstant gehalten wurden. Nach Thiesen (P. A. [4] **1901,** 10) ist es jedoch nicht unwahrscheinlich, dass die von Bohr behauptete Anomalie gar nicht besteht, dass vielmehr Versuchs- und Messungsfehler zu ihrer Annahme geführt haben. Keinesfalls sei diese Anomalie eine stets oder unter bekannten Bedingungen in bestimmter Grösse auftretende Erscheinung.

„Chemische" Ozonbildung. Verlesungsapparat zur Darstellung von Ozon mittelst P, Lübbert (Ph. C. **32,** 550). — Ilosvay de Nagy-Ilosva hält (Bl. [3] **4,** 707) daran fest, dass unter gewöhnlichen Umständen bei lebhafter Verbrennung kein Ozon entsteht, konstatirt jedoch dessen Bildung neben der von Stickoxyden beim Durchblasen von Luft durch Flammen von H, Methan, Leuchtgas, Alk., CO, falls die Gase beim Austritte aus der Flamme 90°—220° zeigen. Je niedriger innerhalb dieser Grenze die T., um so mehr Ozon, je höher, um so mehr Stickoxyde werden gebildet. — Bezüglich der von Brunck behaupteten Bildung des Ozon beim Erh. von unreinem $KClO_3$ und $KClO_3$ unter Zusatz von Metalloxyden siehe S. 108. — Fl bildet, bei 0° in H_2O geleitet, reichlich Ozon. In 100 ccm Gas wurden nach

5 Minuten 5,63, nach 9 Minuten 9,07, nach 30 Minuten 14,39 ccm Ozon vorgefunden. Nach dieser Zeit bleibt bei einer Geschwindigkeit des Gasstromes von 3 L. in der Stunde der Ozongehalt konstant. Je rascher der Gasstrom, um so grösser ist, wenn die T. auf 0^0 gehalten wird, der Ozongehalt des abgeleiteten Gases. Bei höheren Tn. trat bedeutend weniger Ozon auf (Moissan, C. r. **129**, 570; Bl. [3] **23**, 259). — In dem aus BaO_2 und konz. H_2SO_4 entstehenden ozonhaltigen, in Berührung mit H_2O Nebel bildenden Gase haben Engler und Wild (B. **29**, 1929) durch die Grünfärbung eines Gemenges von $FeCl_3$- und Ferricyankaliumlösung beim Einleiten des Gases H_2O_2 nachgewiesen. — Nach P. Curie und Frau Curie (C. r. **129**, 823) bläute die Luft in einem Stöpselglase, in welchem sehr stark radioaktives Ba verschlossen aufbewahrt worden war, Jodkaliumstärke-Papier und roch nach Ozon. — Ueber Enzyme als Ozonide, Bourquelot (J. ph. ch. [6] **5**, 456). Theorie der Ozonbildung siehe S. 121 und Bodländer, „Ueber langsame Verbrennung" in Ch. V. **3**, 480.

Technische Darstellung. Eine Batterie von Siemens'schen Ozonisationsröhren in einer von ihm beschriebenen Modifikation lieferte nach Fröhlich (Prometheus **2**, 625) bei einem Aufwande von 1 HP 4,3 g Ozon in der Stunde. Die Bildung des Ozons beginnt bei 5000 Volt und nimmt mit der Spannung zu, bis diese so gross wird, dass ihr kein Dielektrikum widersteht, und ist auch von der Frequenz der Stromstösse abhängig. Für kleinere Betriebe ist der unterbrochene Gleichstrom, für grössere der Wechselstrom geeigneter. — Villon (Bl. [3] **9**, 730) erzeugt Ozon durch Entladungen zwischen Kupferplatten bei einer Spannung von 100000—150000 Volt, vermag jedoch so bloss trockenen O, und zwar sehr gut, hingegen nicht Luft zu ozonisiren wegen Bildung von Stickoxyden. — Siemens und Halske (P. **12**, 1035) haben Neuerungen an Ozonröhren angebracht. — Korda (P. **14**, 1196) wendet zur Ozonerzeugung mehrphasigen Wechselstrom an, welcher, mit geringer Spannung zugeführt, unter Benutzung des Ozonisators durch Einschaltung von Selbstinduktionsspulen auf höhere Spannung gebracht wird. Die Kühlung wird durch Expansion des im komprimirten Zustande zugeführten O bewirkt. — Andreoli gibt (J. S. J. **16**, 89; P. **19**, 226) die Konstruktion eines Ozonisators an, welcher gegenüber den von der Theorie verlangten 115 g pro Pferdekraft und Stunde bis 50 g, im Mittel 30 g Ozon liefert, dessen Kosten pro 1 K. sich auf 3 M. stellen, wenn die Pferdekraftstunde 8—9 Pf. kostet; vergl. Beanes (J. S. J. **16**, 394). — Nach Engledue (J. S. J. **17**, 1100) erfordert das Verfahren von Yarnold, dessen Apparat er nicht beschreibt, für 1800 Kubikfuss ozonisirte Luft 100 Volt und 1,12 Amp. und liefert pro elektrische Pferdekraft eine Ausbeute von 175 g (?) Ozon. Der Ozongehalt der den Apparat verlassenden Luft lässt sich zwischen 0,5 und 5% ändern. Für die meisten Anwendungen ist 1% genügend. Gestehungskosten 17 d. für je 15000 Kubikfuss (engl.) ozonisirte Luft. Die Luft muss, um Funkenentladungen und die Bildung von Stickoxyden hintanzuhalten, vor Eintritt in den Apparat getrocknet werden. — Andere Verfahren und Apparate zur technischen Ozonerzeugung: Abraham und Marnier (P. **20**, 391; **21**, 57), Tindal (P. **20**, 643), Verley (P. **21**, 387), Naamlooze Vennolschap In-

dustrieele Maatschapig „Ozon" Haag (D. R.-P. 120111, **1897**). — Uebersicht über die bis 1894 konstruirten Apparate zur Gewinnung von Ozon mittelst der stillen Entladungen, Krüger (Elektroch. Z. **1**, 43).

Physikalische Eigenschaften. *Gasförmiges Ozon.* D., ermittelt durch Vergleich der Gewichte gleich grosser Vol. von inaktivem und ozonisirtem O bei gleichem Drucke und gleicher T. und jodometrische Bestimmung des Ozongehaltes (Otto, C. r. **124**, 78) 1,6584 für Luft = 1; bezogen auf inaktiven O und bestimmt an dem ozonreichen O, welcher aus flüss. Ozon abdunstet, mittelst der Bunsen'schen Methode im Vereine mit der jodometrischen Bestimmung des Ozongehaltes 1,456 (Ladenburg, B. **31**, 1968). Den von Staedel (B. **31**, 3143) und in gleichem Sinne von Gröger (B. **31**, 3174) erhobenen Einwand, dass die Neubestimmung der D. durch Ladenburg von der unbewiesenen Annahme ausgehe, dass von 2 AG. von aus KJ abgeschiedenem J 48 Gewichtstheile Ozon angezeigt werden und dass der Ladenburg'sche Versuch nichts anderes beweise, als dass die Menge des durch ozonisirten O freigemachten J der Differenz der D. zwischen ozonisirtem und inaktivem O proportional sei, entkräftet Ladenburg durch die Bemerkung (B. **32**, 221), er habe ja mit fast reinem Ozon gearbeitet, und dass er bei seinen Bestimmungen Fehler von ungefähr 50 % gemacht haben müsste, wenn beispielsweise das Ozonmolekül O_4 und nicht O_3 wäre. Für die Annahme so grosser Fehler liege kein Grund vor.

Das Absorptionsspektrum des Ozons besteht aus 13 Banden (Schoene, Tageb. d. Kongr. russ. Naturforscher und Aerzte zu Moskau **1894**, Nr. 10, Z. anorg. Ch. **6**, 333).

Flüssiges Ozon siedet bei — 119° (Troost, C. r. **126**, 1751). — Die durch Abkühlung von ozonisirtem O durch flüss. Luft in Form einer schwarzblauen undurchsichtigen Flüss. erhaltene Lsg. von inaktivem O in flüss. Ozon mit rund 86 % Ozongehalt lässt bei — 186° den inaktiven O grösstentheils entweichen; beim Ansteigen der T. entweicht ein Gemenge von O- und Ozongas, bei — 125° trat heftige Explosion ein (Ladenburg, B. **31**, 2508).

Molekulargewicht. Aus der Dichtebestimmung von Otto folgt MG. = 47,8, aus der von Ladenburg (B. **31**, 1968) 46,6. Durch Wägung von inaktivem und ozonisirtem O in derselben Glaskugel bei gleichem Druck und gleicher T. und Ermittelung des Ozongehaltes durch Absorption mittelst Terpentinöl gelangt Ladenburg (B. **34**, 631) zum MG. 47,78 als Mittel von 5 Versuchen, welche als Minimum 45,3, als Maximum 50,4 ergeben haben. Damit ist die Molekularformel O_3 endgültig festgestellt. Die von Otto (B. **34**, 1118) bezüglich dieses Verfahrens der MG.-Bestimmung erhobenen Prioritätsansprüche wurden von Ladenburg (B. **34**, 1834) zurückgewiesen.

Löslichkeit. H_2O löst bei 0° und 760 mm Druck $^2/_3$, bei 12° $^1/_2$ Vol.Ozon, d. i. 15mal mehr als von inaktivem O unter gleichen Bedingungen; Löslichkeitstabellen im Originale (Mailfert, C. r. **119**, 951). Im grösseren Maassstabe lässt sich die Absorption von Ozon

durch H_2O vortheilhaft nur unter stärkerem Drucke — 9 Atm. — durchführen (Fröhlich, Prometheus **2**, 625). — Vaselin und Mineralöle nehmen kein, Olivenöl 100 Vol.-% auf (Elektron von Spranger, Berlin), Leberthran nach Spranger 200 Vol.-% unter Verlust des unangenehmen Geruches und Geschmackes; auch die Kampferarten absorbiren Ozon und halten es längere Zeit fest. — Sowohl die trocknenden als auch die nicht trocknenden fetten Oele nehmen beträchtliche Mengen Ozon auf und erlangen hierdurch antiseptische Eigenschaften (Graf u. Comp., P. **12**, 299).

Chemisches Verhalten. Brunck (Zeitschr. anorg. Ch. **10**, 222) stellt — was auch aus den pyrogenen Bildungsweisen hervorgehe — fest, dass Ozon gegen die gewöhnliche Annahme unter Umständen auch oberhalb 300° C. bestehen könne. Ilosvay de Nagy-Ilosva (B. **27**, 3500) bestätigt die Beobachtung von Carius, dass Ozon und NH_3 in trockenem Zustande nicht, in feuchtem unter Bildung von NH_4NO_2 und NH_4NO_3 auf einander wirken, bestreitet jedoch, dass hierbei H_2O_2 entstehe. Bei grosser Verdünnung verläuft die Reaktion so langsam, dass sie nicht gut zur Erklärung des Auftretens dieser Ammoniumsalze in der Atm. herangezogen werden könne. — Trockener ozonisirter O wird durch Hg desozonisirt, ohne dieses zu oxydiren (Mac Leod, Shenstone, Ramsay und Cundall, Ch. N. **68**, 151). — Apparat zur Demonstration von Volumänderungen bei der Bildung, Absorption und Zersetzung des Ozons (Newth, Ch. N. **74**, 95; Soc. **69**, 1298). — Die meisten organischen Substanzen: Thiophen, Milch, besonders deutlich Urin, Wasser (vermöge seines Gehaltes an organischen Stoffen) phosphoresziren in Berührung mit Ozon (Otto, C. r. **123**, 1005; A. ch. [7] **13**, 47). — Die unter gewissen Umständen bei Desozonisationen auftretenden Nebel werden durch selbst gründliches Waschen mit H_2O, Säure- oder Alkalilösungen nicht beseitigt, wohl aber durch Filtration der desozonisirten Gase durch dichte Glaswollpfropfen oder auch durch Einwirkung wasserentziehender Mittel. In letzterem Falle treten sie jedoch bei Berührung mit H_2O wieder auf. Am intensivsten treten die Nebel auf, wenn die desozonisirende Flüss. eine bei gew. T. verdampfende Substanz enthält, welche durch O_3 in einen festen oder weniger flüchtigen Stoff übergeht, insbesondere wenn der Letztere hygroskopisch ist, so bei der Einwirkung von O_3 auf J, HJ, SO_2, NH_3, NH_4SH, Ammoniumferrotartrat, H_2S, Sulfide, wobei als nebelbildende Stoffe J, HJO_3, H_2SO_4, NH_4NO_3, S gebildet werden. Dass H_2O_2 nicht die Ursache der Nebelbildung sein kann, lässt sich durch das Ausbleiben der Grünfärbung der gemengten Lsgn. von $FeCl_3$ und Ferricyankalium erweisen. Hingegen lässt sie sich in Uebereinstimmung mit obigen Beobachtungen erklären, indem man annimmt, dass die Nebel durch jene schwer oder nicht flüchtigen Produkte entstehen, welche, durch O_3 aus dem Desozonisator entstanden, theils sichtbar, theils unsichtbar im desozonisirten Gase schweben und in letzterem Falle durch Wasserdampf infolge der durch ihre hygroskopische Beschaffenheit bewirkten Kondensation sichtbar werden. Die geringe Wirkung des Waschens durch wässerige Flüss. ist als Folge der durch die ausserordentliche Kleinheit der schwebenden Theilchen hervorgerufenen äusserst langsamen Bewegung derselben im tragenden

Gase anzusehen. Aehnlich schwer lassen sich ja auch von NH_4Cl oder P_2O_5 gebildete Nebel beseitigen. Selbst die zarten, schwer erhältlichen Nebel, welche blank gefeiltes Pb, Zn, Al im feuchten Zustande mit O_3 liefern, dürften mit Rücksicht auf die durch Colson (C. r. **122**, 49) nachgewiesene Verdampfung des Zn bei gew. T. dieser Erklärung nicht unzugänglich sein (Engler und Wild, B. **29**, 1929). — Die Einwirkung von O_3 auf konz. Lsg. von KJ (Brunck, B. **33**, 1832; Péchard, C. r. **130**, 1705; Garzarolli-Thurnlakh, Sb. Ak. W. m.-nw. Kl. **110**, II, b, 787) führt zur Bildung von freiem J, KOH, Hypojodit, Jodat und (G.-Th.) Perjodat, von welchen Produkten nach länger andauernder Einwirkung das Hypojodit vollständig, das Perjodat zum grössten Theile verschwindet, das Jodat zunimmt und grössere Mengen von J und KOH erhalten bleiben. Nach Garzarolli-Thurnlakh (l. c.) enthalten die bei Einwirkung von O_3 auf Lsgn. von KJ gelegentlich auftretenden Nebel ein auf Kaliumarsenit nicht wirkendes Jodoxyd und konnte die Bildung von Kalium- oder Hydroperoxyd nicht nachgewiesen werden. Vergl. S. 128.

Physiologische Wirkung. Auf Pflanzen wirkt O_3 so gut wie gar nicht ein, auf Thiere sehr energisch. So werden Regenwürmer durch einen Strom ozonisirter Luft augenblicklich getödtet. Dieses Verhalten lässt die Verwendung des O_3 zur Bekämpfung der Reblaus als denkbar erscheinen (Fröhlich, Prometheus **2**, 625). — Andauernde Aufnahme und Weiterführung des O_3 durchs Blut erzeugt andauernden Gehirnreiz, welcher die Athmung von ihrem Zentrum aus beeinträchtigt, so dass sich schliesslich Ueberanstrengung, Ueberreiz und Arbeitsunfähigkeit einstellen muss (Schulz, A. Pth. **29**, 365). Die therapeutische Verwendbarkeit des O_3 hält Schulz für ausgeschlossen in Uebereinstimmung mit Sonntag (Z. H. **8**, 95), nach welchem die bakterienlösende Wirkung des O_3 erst bei einem Gehalte von 13,53 mg im Liter Gas bemerklich zu werden beginnt, und de Christmus (Ann. de l'Inst. Pasteur, **7**, 689), welcher zu ganz ähnlichen Ergebnissen gelangt. — Im Gegensatze zur herrschenden Ansicht finden Labbé und Oudin (C. r. **113**, 141), dass Luft mit selbst 0,11—0,12 mg im L. stundenlang von Thieren, gesunden und kranken Menschen eingeathmet werden kann, ohne Beschwerden oder Schaden zu verursachen, und dass ein subnormaler Gehalt des Blutes an Oxyhämoglobin durch eine solche Luft schon nach 10—15 Minuten um 1% erhöht, der normale hingegen nicht verändert wird.

Konstitution. Moriz Traube (B. **28**, 1467) stellt sich das Ozon als

```
O=O
 \/
 O
```

vor, wobei er annimmt, dass der O im zweiatomigen Mol. entweder zweiwerthig ist, jedoch als geschlossenes Mol. noch über zwei schwache Valenzen verfügt, durch welche unter Umständen noch ein drittes Atom O gebunden werden kann, oder trivalent ist, derart, dass die dritte Valenz schwächer und bloss im Stande ist, das Mol. O_2 mit O zu Ozon, mit H_2 zu H_2O_2 zu verbinden. Dadurch soll erklärt werden, warum im O_3 sich ein O-Atom anders verhält als die beiden übrigen. — Im Anschluss an seine Untersuchung über die Konstitution

des H_2O_2 vermuthet Brühl (B. **28**, 2847) im Ozon vierwerthigen O, was zur Strukturformel

$$\overset{O}{\diagup\diagdown}\atop{O\equiv O}$$

oder

$$\overset{O}{\diagup\!\!\diagup\diagdown\!\!\diagdown}\atop{O=O}$$

führen würde. — Wolkowicz (Z. anorg. Ch. **5**, 264) stellt sich das Ozon analog dem SO_2 konstituirt vor, welchem es in Bezug auf Aggregatzustand, Riechbarkeit, Dissociirbarkeit, Reaktion der wässerigen Lsg., bleichende Wirkung gleiche.

Nachweis. Die Gegenwart des Ozons in der Atm. lässt sich durch sein Absorptionsspektrum erkennen (Schoene, l. c.). — Ilosvay de Nagy-Ilosva (Bl. [3] **4**, 707) prüft auf O_3 ausser mit Thalliumhydroxydulpapier auch mit Azo-α-Naphtylamin, welches dadurch derart entfärbt wird, dass die Färbung auf Zusatz von α-Naphtylamin nicht wieder eintritt. — Eine frisch bereitete Lsg. von 0,1—0,2 g salzsauren m.-Phenylendiamins in 90 ccm H_2O und 10 ccm Natronlauge von 5% wird durch O_3 burgunderroth, durch 0,08 mg O_3 im Verlaufe von 5 Stunden noch gelbbraun, während N_2O_3 oder H_2O_2 das Reagens nicht verändern. Atm. O färbt es spurenweise nur nach sehr langer Einwirkung. Aehnlich verhält sich o.- und p.-Phenylendiamin, während Tetramethyl- und Dimethyl-p.-Phenylendiamin auf O_3, N_2O_3 und H_2O_2 in gleichartiger Weise reagiren (Erlwein und Weyl, B. **31**, 3138; bezüglich der Wirkung des O_3 auf die substituirten Phenylendiamine Wurster, B. **19**, 3195). — Emich (M. **22**, 670) weist sehr kleine Mengen Ozon mittelst der Blaufärbung nach, welche lackmusrothe Coconfäden bei mikroskopischer Betrachtung zeigen, wenn man sie bei Gegenwart von O_3 mit einer Lsg. von KJ oder Ferrocyankalium zusammenbringt. In ähnlicher Weise lässt sich das Auftreten einer saueren Reaktion bei Einwirkung von O_3 auf S oder Rhodankalium verwerthen. In diesem Falle wird lackmusblaue Seide verwendet.

Zur quantitativen Bestimmung des O_3 für praktische Zwecke ist das von Ladenburg gelegentlich der Bestimmung des MG. angewandte exakte Terpentinölverfahren (S. 127) zu subtil, hingegen das jodometrische Verfahren geeignet, jedoch nur, wenn das Gas in die neutrale KJ-Lsg. eingeleitet und die berechnete Menge H_2SO_4 unmittelbar vor der Titration hinzugefügt wird. Wird, wie dies Brunck (B. **33**, 1835, 2999) empfiehlt, Ozon in die bereits angesäuerte Lsg. geleitet, so werden bis 50% zu hohe Werthe erhalten und ist starke Nachbläuung wahrzunehmen, was bei Ladenburg's Verfahren nicht der Fall ist. Der Grund des Nachbläuens ist nicht sicher ermittelt; er dürfte vielleicht in der Bildung von H_2O_2 liegen (Ladenburg, B. **34**, 1184). Bezüglich der jodometrischen Bestimmung des O_3 liegen noch Angaben vor von Ackermann (Ch. Z. **24**, 235) und Teclu (Fr. **39**, 103). — Aus einem Gemenge von Luft, O_3 und H_2O_2 entfernt festes CrO_3 oder dessen konz. Lsg. bloss H_2O_2 (Engler und Wild, B. **29**, 1990).

Verwendung. Nach Krüger (Elektrochem. Z. **1**, 43) dient O_3 zum Bleichen, Entfuseln von Alkohol und zum Sterilisiren, nach Engledue (J. S. J. **17**, 1101) auf einen Druck von 15 Pfund auf 1 Quadratzoll gebrachte ozonisirte Luft zur Reinigung von Brauerei-

gefässen, zum Reinigen und Bleichen von Palmöl und Leinöl, Darstellung von trocknenden und geblasenen Oelen, zur Oxydation des Leinöls bei der Linoleumfabrikation, während die Reinigung von Zucker und Bleichung von Garnen sich damals noch im Versuchsstadium befanden; nach einem Referat in der Wochenschr. f. Brauerei (**8**, 706) zum Sterilisiren von Wasser (vergl. Krall, Elektroch. Z. **8**, 99; Weyl, C.-Bl. f. Bakter. u. Parasitenk. I, **26**, 15; Ch. C. **1899**, II, 397, und insbesondere Erlwein, J. f. Gasbel. **44**, 552; Ch. C. **1901**, II, 652) und zum Altmachen von Getränken. — Apparat zur Behandlung von Flüss. mit O_3, insbesondere zum Sterilisiren von H_2O, Tindal (P. **20**, 841). — Beförderung der Ozonbleiche bei Faserstoffen durch HCl, Siemens und Halske, Keferstein jun. und sen. (P. **16**, 96). — Ob der Verwendung von O_3 zur Sterilisation der Luft praktische Bedeutung zukommt, muss nach den Erfahrungen von Schulz, Sonntag, de Christmus (S. 129) u. A. bezweifelt werden; auch andere von den oben angeführten Verwendungsarten scheinen auf nicht sehr sichere Erfahrungen aufgebaut zu sein.

Sauerstoff und Wasserstoff.

Wasser.

Bildung. Die Bildung von H_2O in einem Gemenge von H und O beginnt bei gew. Drucke mit merklicher Geschwindigkeit bei 280° und findet bei Atmosphärendruck momentan statt oberhalb 700° (Freyer und V. Meyer, B. **25**, 622), bei 609° bis 671° (A. Mitscherlich, B. **26**, 399). Die Geschwindigkeit der Reaktion ist von mancherlei Umständen abhängig: a) der Anwesenheit fremder Stoffe, daher auch von der Beschaffenheit der Gefässwand; b) den Umständen, welche bei Ableitung der Wärme in Betracht kommen, wie: Mischungsverhältniss und Bewegungszustand der Gase, Dimensionen der Gefässe; c) dem Drucke. Ad a). Nach Berthelot (C. r. **125**, 271) wird die Oxydationsgeschwindigkeit des H durch freien O bei 250° bis 300° durch $Ba(OH)_2$ und durch Alkalien, sowie auch durch Spuren von Mn-Salzen bedeutend vermehrt infolge abwechselnder Bildung der zugehörigen Superoxyde bezw. von Manganaten durch den O und deren Reduktion durch den H. Da Alkalien oder deren Karbonate als Zersetzungsprodukte des Glases stets an dessen Oberfläche vorhanden sind und Mn einen Bestandtheil der meisten Gläser ausmacht, erklärt sich hierdurch zum Theile der Einfluss der Beschaffenheit der Gefässwand auf die Geschwindigkeit der Wasserbildung und somit auch die Verschiedenheit der Angaben über den Entflammungspunkt des Knallgases. Freyer und V. Meyer (B. **25**, 624) fanden unter anscheinend gleichen Bedingungen in einem Gefässe eine Umwandlung von 7,5 %, in einem anderen von 93 % des Knallgases in H_2O; nach van't Hoff (Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884) vollzieht sich die Bildung von H_2O aus Knallgas in einem Gefässe, welches schon einmal zu gleichem Zwecke gedient hatte, weit schneller als in einem frischen; nach Freyer und V. Meyer findet rasche Wasserbildung in einem innen versilberten Glasgefässe schon

bei 182° statt, während in einem nicht versilberten erst bei 448° langsame Wasserbildung zu beobachten war. Die beschleunigende Wirkung der Versilberung dürfte mit der Fähigkeit des Ag zusammenhängen, O in verdichteter Form aufzunehmen. — Aehnlich wie dies auch bei anderen Reaktionen beobachtet wurde, wird die Bildung des H_2O aus H und O durch Abwesenheit von H_2O gehemmt (van't Hoff, Etudes de dynamique chimique, Amsterdam 1884, 54); gilt auch für Palladiumwasserstoff (Traube, B. **18**, 1879). Nach French (Ch. N. **81**, 292) wirkt feinvertheiltes Pt bei Ausschluss von H_2O oder anderer Elektrolyten nicht fördernd auf die Verbindung von H mit O und scheint das Licht die Vereinigung zu beeinflussen, wenn die Gase nicht sehr sorgfältig getrocknet sind. Der Theorie nach sollte man einen hemmenden Einfluss des Wassers erwarten, weil die freie Energie der Wasserbildung um so grösser ist, je geringer bei gleicher T. die Wasserdampfspannung. Konz. H_2SO_4 und H_3PO_4 üben keine beschleunigende Wirkung aus (Berthelot), vielleicht weil sie die Tension des H_2O herabdrücken und die beschleunigende Wirkung der Alkalien durch Neutralisation aufheben. — Ad b). Nach A. Mitscherlich (l. c.) liegt der Entflammungspunkt von Knallgas in kugelförmigen Glasgefässen bei gewöhnlichem Drucke um so höher, je kleiner deren innerer Durchmesser: 609° beim Durchmesser 14,6 mm, 666° beim Durchmesser 4,7 mm. Hier konkurrirt der mit der Vergrösserung der Glasfläche gegenüber dem Gasvolum beschleunigende Einfluss des Glases mit dem entgegengesetzten der mit Vergrösserung der Gefässoberfläche gegenüber dem Gefässinhalte steigenden Wärmeabgabe nach Aussen und überwiegt der Einfluss letzterer Art. Nach Freyer und V. Meyer explodirt ein strömendes Gemenge von H und O bei gleichem Drucke bei höherer T. als ein gleich zusammengesetztes, jedoch ruhendes. Die Erscheinung lässt sich auf Wärmetransport durch den Gasstrom zurückführen. Ist eine der Knallgaskomponenten im Ueberschusse vorhanden, so wird der Entflammungspunkt 671 nach A. Mitscherlich (B. **26**, 164) zwar hierdurch nicht verändert, aber es ist andererseits bekannt, dass die Explosion durch den elektrischen Funken nur innerhalb gewisser Grenzen des Mischungsverhältnisses eintritt, wahrscheinlich weil das im Ueberschusse vorhandene Gas durch Uebernahme eines Theiles der Reaktionswärme als abkühlendes Agens wirkt, welches verhindert, dass die T. des Gemenges sich lokal bis zu jener Höhe steigert, bei welcher die Reaktion tumultuarisch verläuft. — Ad c). Nach A. Mitscherlich (B. **26**, 399) sank der Entflammungspunkt des Knallgases in einer Kugel von 14,6 mm Durchmesser von 609° auf 546°, als der Druck von 760 auf 365 mm verringert wurde, und in einer Kugel von 4,7 mm Durchmesser von 666° auf 591° bei einer Druckänderung von 760 auf 355 mm. Der von der Theorie geforderte Einfluss des Druckes sollte entgegengesetzt sein. Dieser Widerspruch ist bisher unaufgeklärt geblieben. Nach van't Hoff (Etudes de dynamique chimique 52) bilden sich in feuchtem Knallgase bei 440° und 962 mm Druck in der Minute 0,0033 Theile H_2O, bei gleicher T. und 820 mm in der Minute 0,00084 Theile H_2O. Darnach ist die Geschwindigkeit der Wasserbildung im Knallgase bei konstanter T. etwa der 9. Potenz aus dem Knallgasdrucke proportional. Daraus liesse sich auf die Reaktion $6H + 3O = (H_2O)_3$ schliessen, demnach auf die pri-

märe Bildung eines komplexen Wassermoleküls, wenn nicht, was wahrscheinlicher, unkontrollirbare Aenderungen der Gefässwand und zufällige Verunreinigungen der Gase den Einfluss des Druckes weit überwiegen. Vergl. hierzu Storch (O. **19,** 1). Nach Bodenstein (O. **29,** 665) vollzieht sich der Vorgang der Wasserbildung aus H und O zwischen 480—570° nach den für trimolekulare Reaktionen geltenden Gesetzmässigkeiten. Bodenstein bestätigt den katalytischen Einfluss der Gefässwand, sowie den der Ableitung der Reaktionswärme durch Leitung und Strahlung auf den Verlauf der Reaktion.

Die Wasserbildung aus H erreicht nach Hélier (A. ch. [7] **10,** 521; vergl. Gautier und Hélier, C. r. **122,** I, 586) einen mit der T. veränderlichen Grenzwerth, über welchen hinaus bei noch so langer Einwirkung derselben T. die Menge des gebildeten Wassers sich nicht steigern lässt. Bei 200° hört die Wasserbildung auf, wenn 0,12, bei 416°, wenn 35,7, bei 620°, wenn 84,52, und bei 825°, wenn 96,1% des Knallgases verbraucht sind. Hier handelt es sich bloss um scheinbare Grenzwerthe, weil sie mit steigender T. zunehmen, während bei einem wirklichen Gleichgewicht das Umgekehrte stattfindet. Die Erscheinung ist bisher unerklärt geblieben. Bodenstein (O. **29,** 665) hat die Beobachtung von Hélier bezüglich Eintrittes eines „falschen Gleichgewichtes" zwischen H, O und H_2O durch seine eigenen Versuche nicht bestätigt gefunden.

Nach Warren (Ch. N. **67,** 195) bewirkt hoher Druck — 180 Atm. —, wie er sich bei Elektrolyse von verd. H_2SO_4 im zugeschmolzenen Rohre unter Wasserkühlung erreichen lässt, die Verbindung der Knallgaskomponenten unter Explosion und Flammenerscheinung.

Auch die Bildung von H_2O aus freiem H und gebundenem O wird durch Pd beschleunigt. Mit Pd durchsetztes CuO beginnt nach Campbell (Am. **17,** 681) H bereits bei 80—85° zu verbrennen. Es wurden

bei den Tn.	115—120°,	125—130°,	135—140°,	145—150°,	165—170°
in einer Stunde verbrannt ccm H	90	266	406,2	729,2	754,8

Der wirkliche Grenzwerth der Wasserbildung oder, was auf dasselbe hinausläuft, der Betrag der Dissociation des Wassers zu Knallgas ergibt sich aus Erwägungen, welche an die Vorgänge in der Knallgaskette anknüpfen. Von der Pt-H-Elektrode aus treten H-Ionen mit + Ladung in die verd. H_2SO_4 des Elementes. Hierdurch nimmt jene Elektrode — Ladung an, welche zum Theile auf die zweite Elektrode übergehend diese befähigt, H-Ionen aus der Flüss. aufzunehmen, so lange als in Bezug auf das H zwischen beiden Elektroden ein Konzentrationsunterschied besteht. Wird an die zweite Elektrode O gebracht, so wird der an dieselbe gelangte H zu H_2O verbrannt, somit verhindert, dass die H-Konzentrationen sich ausgleichen und der Antrieb für die Wanderung der H-Ionen aufrecht erhalten. Die elektromotorische Kraft des Elementes ergibt sich aus der H-Konz. oder dem H-Druck an beiden Elektroden (P_1 und P_2) nach $E = \frac{0,058}{2} \log \frac{P_1}{P_2}$ Volt. Sie wäre unendlich, wenn infolge vollständiger Verbrennung des H an der zweiten Elektrode dort P_2 auf Null herabsinken würde. Da

aber die elektromotorische Kraft der Knallgaskette = 1,08 Volt gefunden wurde, so sinkt P_2 niemals unter den Werth $1 : \text{Num}\, \frac{1,08 . 2}{0,058}$ oder $\frac{1}{1,74 . 10^{37}} = 5,75 . 10^{-38}$, wenn wir $P_1 = 1$ Atm. annehmen. Es existirt somit neben freiem O von 1 Atm.-Druck freier H von $5,75 . 10^{-38}$ Atm.-Druck, ohne zu H_2O verbrannt werden zu können, und reines Wasser muss immer bis zu einem gewissen Betrage in Knallgas gespalten sein. Die Reaktion $2H_2 + O_2 \rightleftarrows 2H_2O$ ist somit umkehrbar und es besteht die Gleichgewichtsbedingung $\frac{C_{H_2}{}^2 . C_{O_2}}{C_{H_2O}{}^2}$ = konstant.

Die Konz. des H_2O, C_{H_2O} im Gasraume oder die Wasserdampftension beträgt bei 70° 0,01895 Atm. Der Werth der Konstanten ist daher $\frac{(5,75 . 10^{-38})^2 . 1}{0,01895^2} = 9,22 . 10^{-72}$. Ist kein Ueberschuss von einem der Gase vorhanden, so ist

$$C_{H_2}{}^2 . \tfrac{1}{2} C_{H_2} = \tfrac{1}{2} C_{H_2}{}^3 = 9,22 . 10^{-72} . 0,01895^2 = 3,31 . 10^{-75},$$
$$\text{somit } C_{H_2} = 1,87 . 10^{-25} \text{ Atm. und } C_{O_2} = 0,93 . 10^{-25} \text{ Atm.}$$

C_{H_2} und C_{O_2} bedeuten hier die Partialdrucke von freiem H und freiem O im Gasraume über H_2O bei 17°. Die Konz. der Gase in der Flüss. ergibt sich aus ihrer Löslichkeit zu $3,25 . 10^{-28}$ g im L. für H und $39,2 . 10^{-28}$ g für O. Ist von einem der beiden Gase mehr vorhanden, so sinkt die Menge des anderen um einen solchen Betrag, dass das Produkt aus dem Quadrate der H-Konz. in die O-Konz. konstant bleibt. Mit steigender T. sinkt die elektromotorische Kraft der Knallgaskette, nach Glaser (Z. Elektroch. **4**, 355) bei 100° auf 0,960 Volt. Daraus ergibt sich der Druck des freien H bei 100° zu $8,76 . 10^{-18}$, der des freien O zu $4,38 . 10^{-18}$ Atm. Die Drucke haben somit zwischen 17 und 100° um das 47000000fache zugenommen. Bei weiterer Erhöhung der T. steigt der Druck der Dissociationsprodukte des H_2O und erreicht oberhalb 2000° messbare Werthe (Bodländer, „Ueber langsame Verbrennung" in Ch. V. III. Stuttgart 1899, 411; vergl. auch I, 472).

Aus der angegebenen elektromotorischen Kraft des Knallgaselementes ergibt sich, dass die für Arbeitsleistung verwendbare Energie, welche bei der Bildung von 1 g-Mol. H_2O in der Kette frei wird,

$$1,08 . 96540 . 2 = 208440 \text{ Voltcoulombs oder } 208440 . 0,241 \text{ cal.}$$

= 50300 cal. oder 73,54% von der Gesammtenergie der H_2O-Bildung beträgt und ferner, dass sie zwischen 17° und 100° um 0,13% für je 1° C. abnimmt (Bodländer, l. c.). Vergl. auch Luther (O. **26**, 317). Nach neueren Messungen ist die elektromotorische Kraft der Knallgaskette höher gefunden worden als hier angenommen. Bose (Z. Elektroch. **7**, 672) schätzt ihren wahren Werth auf 1,1392 ± 0,0150 Volt und berechnet hieraus die freie Bildungsenergie des H_2O mit 52654 ± 693 cal.

Bei der Katalyse von Knallgas durch nach Bredig dargestelltes kolloidales Pt ist weder die Bildung von Ozon noch die von H_2O_2 wahrzunehmen; 1 Mol. kolloidales Pt vermag 10^6 Mol. O in H_2O über-

zuführen. Die umgesetzte Gewichtsmenge des Gases ist dem Drucke proportional. Demnach hängt die Bildungsgeschwindigkeit des H_2O bei diesem Vorgange nur ab von der Geschwindigkeit, mit welcher das kolloidale Pt das Gas löst, und ist die Geschwindigkeit der Umsetzung im Verhältnisse zu der der Auflösung sehr gross. Ein Ueberschuss von H oder von O hat lediglich die Wirkung eines Verdünnungsmittels. Die Bildungsgeschwindigkeit des H_2O nimmt mit steigender T. nur wenig zu, und bei höherer T. wird der Temperaturkoeffizient negativ. Die Wirkung der „Platingifte“: CS_2, $HgCl_2$, HCN, $Na_2S_2O_3$ u. s. w. auf die Knallgaskatalyse ist analog der Wirkung derselben Substanzen auf die Katalyse des H_2O_2 (C. Ernst, O. **37,** 448; siehe S. 145).

Zusammensetzung natürlicher Wässer. Gehalt der meteorischen Niederschläge in Gembloux an N-Verbindungen während der Periode 1889—1891, Petermann und Graftian (Bl. Stat. agric. Gembloux, Nr. **52,** 1).

Der O-Gehalt stehender Gewässer ist nach Zuntz und Knauthe (Arch. Anat. Physiol., physiol. Abth. **1900,** Suppl. 311) nicht auf die Absorption aus der Atm., sondern auf die Produktion von O durch die in ihnen lebenden Pflanzen zurückzuführen. Dem entsprechend wurde im Wasser von Dorfteichen am Tage viel mehr O vorgefunden — 2,23 Vol.-% — als es beim Schütteln mit Luft aufnehmen kann. Nachts wird solches Wasser infolge O-Verbrauches durch pflanzliche und thierische Athmung sehr arm an O. Doch bewirkt schon schwaches Licht, so das des Mondes, Ausgabe von O durch die Wasserpflanzen. Diese ist unter dem lichtdurchlässigen Eise erheblich, unter schneebedecktem Eise stark verringert. Der CO_2-Verbrauch der O-erzeugenden Wasserpflanzen ist so intensiv, dass die stehenden Wässer, in welchen sie leben, häufig alkalische Reaktion annehmen.

Physikalische Eigenschaften. a) *Flüssiges Wasser.* Kompressibilität bei 9° $45{,}3 \cdot 10^{-6}$, bei 17° $44{,}6 \cdot 10^{-6}$, bei 50° $41{,}9 \cdot 10^{-6}$ (Hulett, O. **33,** 237). — Zusammenhang zwischen Zusammendrückbarkeit des H_2O, dem Ausdehnungskoeffizienten bei Temperaturerhöhung und deren Beeinflussung durch Erhöhung des Druckes (Puschl, M. **13,** 440). — Temperaturkoeffizient der Kapillaritätskonstante 0,001975, der Oberflächenspannung 0,002254, beide zwischen 0° und 70°, absoluter Werth der Kapillaritätskonstante 16,3 mm^2 (Weinberg, O. **10,** 34; vergl. Lohnstein, O. **10,** 504). — Ausdehnung des H_2O zwischen 0° und 33°, Tabelle bei Scheele (Dissert. 1890, physik.-techn. Reichsanstalt; auch Ch. C. **1891,** II, 410). — Tabelle der Veränderungen der spezifischen Wärme zwischen 0° und 32°, Bartoli und Stracciati (G. **24,** II, 145). Dieselbe zeigt, dass die spezifische Wärme regelmässig mit steigender T. abnimmt, ohne dass der Gang der Veränderungen irgend eine Besonderheit aufwiese.

Brechungsindex für Strahlen verschiedener Brechbarkeit, Brühl (B. **24,** 644). — Nach Spring (Bl. Ac. r. Belg. [3] **34,** 578; [3] **36,** 266; R. **17,** 202; **18,** 1; N. J. Min. **1899,** I, 99) ist reines H_2O blau, kann jedoch durch einen Gehalt an Hämatit, Huminsubstanz, Eisenhuminaten in seiner Färbung gegen Grün hin verschieden getönt und unter Umständen infolge von Farbenkompensation auch farblos werden.

Abegg's Ansicht (N. R. **13**, 169), dass die Färbung des Wassers der Meere und Seen zum Theil auf Reflexion seitens der suspendirten Theilchen beruhe, hält Spring, gestützt auf Arbeiten Soret's (C. r. **69**, 1192) und eigene neue Versuche, für unrichtig, da diese Theilchen Licht jeder Wellenlänge reflektiren.

Die Leitfähigkeit für den elektrischen Strom wurde von Kohlrausch und Heidweiller (O. **14**, 317) neuerdings an einem H_2O von sehr hohem Reinheitsgrade bestimmt, welches im Vakuum mittelst eines im Jahre 1876 benutzten und seither stets mit H_2O gefüllt gehaltenen, daher sehr gut ausgelaugten Glasapparates destillirt war. Es wurde der Werth $0,04 . 10^{-10}$ bei 18^0 gefunden, während eine frühere Bestimmung $0,25 . 10^{-10}$ bei 18^0 ergeben hatte (P. A. [2] **24**, 48). Schon der blosse Zutritt von Luft erhöht die Leitfähigkeit auf das 10fache, langer Stromschluss auf das Doppelte. Die letztangeführte Steigerung verschwindet nach Unterbrechung des Stromes von selbst. Der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit des H_2O ist um so grösser, je reiner es ist; der des reinsten wurde zu etwa 0,0532 für 1^0 C. festgestellt gegenüber dem theoretischen Werthe 0,0581. Der Temperaturkoeffizient der auch in diesem Wasser nicht ganz fehlenden Verunreinigungen wurde zu 0,02132 ermittelt. Aus diesen Zahlen ergibt sich durch Rechnung die Menge der Verunreinigungen, diese als Salze betrachtet, zu $4,10^{-7}$ g-Aequivalent im Liter und weiterhin als Werth der Leitfähigkeit des reinen H_2O bei 18^0 $0,0361 . 10^{-10}$. — Dielektrizitätskonstante bei 17^0 81,7 (Drude, O. **23**, 267).

Aus der älteren Angabe von Kohlrausch bezüglich der Leitfähigkeit — $0,25 . 10^{-10}$ bei 18^0 — ist von Ostwald (O. **11**, 521) die Konz. der Ionen des H_2O zu $0,6 . 10^{-6}$ berechnet worden, oder zu 2 g H-Ionen in 2 Millionen Liter H_2O. Unabhängig davon hat er aus der elektromotorischen Kraft der Kette Palladiumwasserstoff | n-Säure | n-Alkali | Palladiumwasserstoff, welche er zu 0,7—0,75 Volt bestimmte, die Ionenkonz. im H_2O zu $0,6 . 10^{-6}$ bis $0,23 . 10^{-6}$ berechnet und Kohlrausch (O. **14**, 317) hat aus seiner neuen Bestimmung der Leitfähigkeit des H_2O dessen Dissociationskonstante bei 18^0 zu $0,8 . 10^{-7}$, bei 25^0 zu $1,05 . 10^{-7}$ ermittelt. Aus der Verseifungsgeschwindigkeit des Methylacetats durch reines H_2O bei 11^0 leitet Wijs (O. **11**, 492) für die Dissociationskonstante bei dieser T. den Werth $0,1 . 10^{-7}$ ab, findet jedoch später (O. **12**, 514), dass sich zur Berechnung der Konstante die (bei 24^0 nach 19 Minuten erreichte) Minimalgeschwindigkeit der Verseifung besser eigne, und gelangt so zum richtigeren Werthe $0,14 . 10^{-6}$. Ein wesentlich anderes Ergebniss erhält Bredig (O. **11**, 829), indem er aus der von ihm zu $11 . 10^{-9}$ neubestimmten Dissociationskonstante des Anilins die nach Arrhenius 28500mal kleinere des H_2O mit $39 . 10^{-14}$ berechnet. Hieraus ergibt sich der Gehalt von 1 L. H_2O zu $0,6 . 10^{-6}$ g-Aequivalente H-Ionen. — Ueber den Einfluss des Zusatzes von Aethylalkohol zur elektrolytischen Dissociation des H_2O hat Löwenherz (O. **20**, 283) eine Untersuchung angestellt, welche ergab, dass die Dissociation mit steigendem Alkoholgehalte abnimmt.

b) *Wasserdampf.* Ueber die Spannung des gesättigten H_2O-Dampfes, Hinrichs (O. **8**, 680; C. r. **112**, 998) und Cailletet und Colardeau (C. r. **1891**, Nr. 21). — Fernwirkung wässeriger Lsgn. auf Wasserdunst (Beyerinck, O. **9**, 263).

Verbindungen mit Wasser. Bei wasserhaltigen, das H_2O durch Dissociation abgebenden festen Verbindungen wird die grösste Kontraktion des eingetretenen H_2O von der geringsten Dampfspannung, die geringste Kontraktion von der grössten Dampfspannung begleitet, während bei flüss. Verbindungen des H_2O Volum und Tensionsabnahme des H_2O in gleicher Abstufung korrespondiren (Müller-Erzback, V. D. N. **63,** II, 87). — Absorption von H_2O-Dampf durch H_2SO_4, Busnikow (Ж **29,** 488) durch $CaCl_2$, Busnikow (ibid. 482) durch NaCl, $BaCl_2$, $MgCl_2$, Busnikow (ibid. **30,** 418). — Nach Surawicz (B. **27,** 1306; vergl. Kosmann, ibid. 1911) zeigen wasserhaltige Verbindungen gegenüber den wasserfreien Verminderung der krystallographischen Symmetrie und dem entsprechend eine wesentliche Veränderung der thermischen, optischen und anderer physikalischer und chemischer Eigenschaften.

Chemisches Verhalten. Die beschleunigende Wirkung, welche bekanntermaassen das H_2O bei einer grossen Zahl der verschiedensten Reaktionen ausübt, erklärt sich im Sinne der modernen Anschauungsweise theils durch die Fähigkeit des Wassers, komplexe Moleküle anderer Substanzen in Ionen überzuführen, welche sich rascher umsetzen als die geschlossenen Mol., theils durch die Dissociation des H_2O zu Knallgas, dessen Bestandtheile, zunächst in Form von Atomen auftretend, reaktiver sind als die Mol. und in dem Maasse als durch ihren Verbrauch das Dissociationsgleichgewicht gestört wird, durch dessen Wiederherstellung immer wieder regenerirt werden. So liesse sich z. B. die Rolle, welche das H_2O bei Verbrennungsprozessen spielt, erklären. — Hughes (P. Mg. [5] **35,** 531) erweist den katalysatorischen Charakter des H_2O durch Anführung einer Anzahl von Reaktionen, welche nur bei Gegenwart einer, wenn auch unmerklich kleinen Menge von H_2O vor sich gehen: Trockenes AgCl wird im Lichte nicht geschwärzt, trockene HCl röthet trockenes blaues Lackmuspapier und wirkt nur spurenweise auf geschmolzenes, gar nicht auf in wasserfreiem Ae., Alk., Benzol gelöstes $AgNO_3$, hingegen merklich auf trockenes MnO_2; in einer Lsg. von $HgCl_2$ in absolutem Alk. bewirkt trockener H_2S keine Fällung von HgS, sondern nur einen geringen grünen Niederschlag von Quecksilberchlorid-sulfid.

Tommasi (M. sc. [4] **11,** 344) sieht die Elektrolyse des H_2O durch kleinere elektromotorische Kräfte als 1,5 Volt als eine blosse Trennung der Bestandtheile von bereits dissociirten H_2O-Mol. und nicht als wirkliche Elektrolyse an. Diese erfordere entsprechend der Bildungswärme des H_2O von rund 69000 cal. eine elektromotorische Kraft von mindestens 1,47 Volt. — H_2O liefert unter der Einwirkung des Kohle-Lichtbogens ein Gas mit 50 % H, 40 % CO, 7 % CO_2, 0,8 % ungesättigter und 2 % gesättigter Kohlenwasserstoffe (Loeb, B. **34,** 915). — Zersetzung des H_2O-Dampfes durch Mg (Rosenfeld, B. **26,** 59).

Physiologische Wirkung. Die wiederholt beobachtete Giftwirkung von dest. H_2O (gegenüber der Pflanzenzelle) beruht nach O. Löw (Landw. Jahrb. **20,** 235) auf der Gegenwart von Spuren von Cu, Pb, Zn, welche aus den Destillirapparaten stammen und durch Dest. aus Glas zu beseitigen sind.

Chemische Konstitution. Im Anschlusse an seine Untersuchung über die Konstitution des H_2O_2 (B. **28,** 2847) kommt Brühl (ibid. 2866) zu dem Schlusse, dass von allen bekannten Stoffen kein einziger die Kriterien einer ungesättigten Verbindung in so ausgesprochener Weise zeigt als gerade das H_2O, welchem er denn auch die Formel $H \cdot \dot{O} \cdot O$ gibt, nachdem er für H_2O_2 die Formel $H \cdot O \vdots O \cdot H$ aufgestellt hatte. Die im H_2O-Mol. angenommenen zwei ungesättigten Valenzen erklären die Hygroskopizität vieler Stoffe, die grosse Zahl von Hydraten und Krystallwasserverbindungen und das so viele Stoffe umfassende Lösungsvermögen des H_2O, aber auch sein Ionisirungs- und Dissociationsvermögen.

Nach Röntgen besteht flüss. H_2O aus einer ungesättigten Lsg. von Eismol. in Wassermol., und nach de Coppet lässt sich unter dieser Annahme der Gehalt des Wassers an Eismol. aus seiner Ausdehnung zu 50% zwischen 0^0 und 4^0 berechnen. H. Witt (Ofversigt af Kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar **1900,** 63; Ch. C. **1900,** I, 946) berechnet aus der von Ramsay und Shields bestimmten Aenderung der Oberflächenspannung des H_2O das Verhältniss der Eis- zu den Wassermol. und gelangt bei Vernachlässigung der Konz. der Dampfmol. H_2O zum Werthe de Coppet's, wenn er annimmt, dass die Mol. des flüss. H_2O $(H_2O)_2$, die Eismol. hingegen $(H_2O)_8$ sind. Bei Auflösung einer festen Substanz in H_2O wird die Zahl der Mol. $(H_2O)_2$ auf Kosten der der Mol. $(H_2O)_8$ vergrössert. Dies erklärt die Lösungskontraktion, bei sehr verd. Lsgn. von Nichtelektrolyten 5 ccm für je 1 g-Mol., ferner die Verschiebung der T. des Dichtemaximums mit der Konz. der Lsg., die Wärmeabsorption beim Lösungsvorgange und die von Witt in einzelnen Fällen gemessene Abweichung der Dampfdruckerniedrigung vom Raoult'schen Gesetze.

Wasserstoffsuperoxyd

(nach v. Baeyer und Villiger, B. **33,** 2477, Hydroperoxyd).

Vorkommen. Schoene (B. **26,** 30, 11; **27,** 1233) hält an dem von ihm behaupteten Vorkommen von H_2O_2 in der atmosphärischen Luft gegen Ilosvay de Nagy-Ilosva (vergl. B. **27,** 920) fest. — A. Bach (C. r. **116,** 1145) erklärt dieses Vorkommen durch die Annahme, dass das atmosphärische CO_2 bei Gegenwart von H_2O durch die Sonnenstrahlen in Formaldehyd und eine Ueberkohlensäure umgewandelt werde, welch letztere zu CO_2 und H_2O_2 zerfalle:

$$3\,H_2CO_3 = 2\,H_2CO_4 + H_2CO;$$
$$2\,H_4CO_4 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O + O_2.$$

Diesen Prozess bringt er mit der Assimilation des CO_2 durch grüne Pflanzen in Zusammenhang. Für die Bildung des Formaldehyds, H_2CO, auf diesem Wege erbringt er einen (anfechtbaren) experimentellen Beweis. — Das Vorkommen des H_2O_2 in den Pflanzen lässt sich nach A. Bach (C. r. **119,** 286) mit den bis dahin üblichen Reagentien nicht sicher nachweisen. Später (C. r. **119,** 1218) gelang es ihm mittelst der weiter unten beschriebenen Reaktion H_2O_2 in den

im Dunkeln hergestellten Extrakten zahlreicher frischer Pflanzen H_2O_2 nachzuweisen. Doch fanden sich darunter auch einige, welche bei dieser Probe kein positives Ergebniss lieferten. Verfahren des Nachweises: 5 ccm einer Lsg., welche in 1 L. 0,03 g $K_2Cr_2O_7$ und 5 Tropfen Anilin enthält, werden mit 5 ccm des zu prüfenden frischen Pflanzenextraktes, der im Dunkeln hergestellt sein muss, und 1 Tropfen Oxalsäure von 5 % zusammengebracht. Eintritt einer rothvioletten Färbung zeigt die Gegenwart von H_2O_2 an, doch ist eine Gegenprobe mit gleichen Mengen der Reagentien und von H_2O_2-freiem H_2O vorzunehmen. H_2O_2 beschleunigt die Oxydation des Anilins zum rothvioletten Farbstoffe um mindestens 36 Stunden. Nach Cho (College of Agriculture Bl. **2**, 225) tritt jedoch diese Reaktion in gleicher Weise ein, wenn der Pflanzenextrakt zuvor 24 Stunden mit Platinschwarz in Berührung gestanden, während eine Lsg. mit 0,1 g H_2O_2, in gleicher Weise behandelt, so vollständig zersetzt wird, dass sie mit Bach's Reagens keine Färbung mehr lieferte. Durch die Reaktion von Bach ist daher das Vorkommen von H_2O_2 in den Pflanzen nicht erwiesen. Die die Oxydation beschleunigende Wirkung könnte auch von einem Superoxyd anderer Art oder einem Katalysator, z. B. Ferro- oder Mangan-Salzen oder irgend welchen Enzymen aus der Klasse der Oxydasen ausgegangen sein.

Darstellung. 60 g BaO_2 von 85—90 % werden in 125 ccm HCl vom SG. 1,12 und 125 ccm H_2O eingetragen, viermal mit 300 ccm Ae. und dieser wiederholt mit H_2O geschüttelt, welcher das H_2O_2 dem Ae. entzieht; Ausbeute: 500 ccm salzfreie Lsg. mit 0,54 % H_2O_2, deren Ae.-Gehalt durch Dest. im Vakuum leicht zu entfernen ist (Crismer, Bl. [3] **6**, 24). — De Forcrand (C. r. **129**, 1246) erhält eine NaCl-haltige Lsg. von H_2O_2 durch Auflösen von 231 g Natriumsuperoxydhydrat $Na_2O_2 . 8H_2O$ in der äquivalenten Menge konz. HCl. — Talbot und Moody (J. A. Ch. **6**, 650) reinigen das käufliche H_2O_2 durch Zusatz von 10 % Alk. und $Ba(OH)_2$, Filtriren, Ausfällen des Ba aus dem Filtr. durch H_2SO_4, Entfernung des Alk. durch Dest. im Vakuum und vermögen durch weiteres Einengen im Vakuum die Konz. so weit zu treiben, dass 1 Vol. der Flüss. 580 Vol. O entwickelt. — Orndorff und White (Am. **15**, 347) setzen behufs Reinigung dem käuflichen H_2O_2 $Ba(OH)_2$, sodann H_2SO_4 in geeigneten Mengen zu, schliesslich etwas H_3PO_4, dest. im Vakuum, konz. durch Ausfrieren und dest. abermals unter Beseitigung eines HCl enthaltenden Verlaufes. — Zu reinem H_2O_2 mit einem Gehalte von 99,1 % gelangt man nach Wolffenstein (B. **27**, 2307; P. **17**, 252), indem man eine 3 %ige Lsg., welche frei sein muss von irgend welchen alkalisch reagirenden Substanzen, von jeder Spur von Schwermetallen und von irgend welchen festen Stoffen, auf dem Wasserbade bei 75° auf 50,7 % bringt (Ausbeute 64,1 %), mit Ae. ausschüttelt und den 74 % H_2O_2 enthaltenden Verdampfungsrückstand der ätherischen Lsg. zweimal unter 68 mm Druck fraktionirt dest. Vergl. Friedheim und Brühl (Fr. **38**, 681).

Sonstige Bildungsweisen. Die H_2O_2-Reaktion, welche H_2O zeigt, gegen dessen Oberfläche eine CO-Flamme gerichtet worden ist, rührt nach Durrant (Ch. N. **73**, 228; **75**, 43) nicht von Ueberkohlen-

säure her, deren Bildung unter diesen Umständen von Bach (C. r. **124**, 951; M. sc. [4] **11**, II, 479) angenommen wird. Nach Engler (B. **33**, 1109) lässt sich diese Bildungsweise des H_2O_2 am besten wahrnehmen, wenn die CO-Flamme gegen ein nussgrosses Stück Eis gerichtet und das Schmelzwasser auf H_2O_2 geprüft wird. Engler scheint hierbei die intermediäre Bildung eines Karbonylsuperoxydes nicht für ausgeschlossen zu halten. — Traube (B. **26**, 1471) hat die Bildung von 98,8 % jener Menge von H_2O_2 nachgewiesen, welche nach $Zn + 2H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$ entstehen soll, indem er Zinkamalgam mit Lsgn. der Erdalkalien bei Gegenwart von etwas KOH unter Zutritt von Luft schüttelte und so durch Ausfällung als $\overset{II}{M}O_2$ das entstandene H_2O_2 vor der Zerstörung nach $Zn + H_2O_2 = Zn(OH)_2$ schützte. — Nach Dunstan und Dymond (Soc. **57**, 988) entsteht aus Ae. mit O, im Dunkeln bei höherer, im Sonnenlichte bei niederer T. zunächst Aethylsuperoxyd, welches sich mit H_2O zu H_2O_2 und Oxydationsprodukten des Ae. umsetzt. Vom H_2O_2 bleibt jedoch im Maximum bloss 0,1 % bestehen, während der Rest durch sekundäre Oxydationsprozesse verbraucht wird. Richardson's Annahme (Soc. 7./11. **1889**; Ch. N. **60**, 255), dass sich bei diesem Prozesse H_2O_2 aus O und H_2O bilde und der Ae. das H_2O_2 bloss konservire, ist unrichtig, weil die von Richardson behauptete Bildung von H_2O_2 aus O und verd. H_2SO_4 im Sonnenlichte, welche obiger Annahme zu Grunde liegt, in Wirklichkeit nicht stattfindet. — Die von Haber und Grinberg (Z. anorg. Ch. **16**, 219) beobachtete Bildung eines Bruchtheiles von 1 mg H_2O_2 in 100—200 ccm Anoden-Flüss. bei der Elektrolyse einer $\frac{n}{30}$ bis $\frac{n}{3}$ HCl-Lsg. verdankt nach neueren Untersuchungen dieser Autoren (Z. anorg. Ch. **18**, 37) ihre Entstehung nicht einem elektrolytischen Vorgange, sondern der Autoxydation von Hg, welches vor dem Nachweise des H_2O_2 mittelst Titansäure behufs Entfernung von freiem Cl zugesetzt worden war.

Physikalische Eigenschaften. Wasserfreies H_2O_2 ist nach Wolffenstein (B. **27**, 3307) eine wasserklare, syrupöse Flüss. vom Sied. 84—85° bei 68 mm, 69,2° bei 26 mm (Brühl, **28**, 2847), es verdunstet an der Luft schon bei gew. T.; es ist zwar leicht lösl. in Ae., lässt sich jedoch seiner wässerigen Lsg. durch Ae. nur unvollständig entziehen, derart, dass eine 50%ige Lsg. nach 6maligem Ausschütteln mit reichlichen Mengen von Ae. noch ungefähr die Hälfte des Peroxyds enthält (Brühl). Das Mono- und das Dihydrat gefrieren erst in CO_2-Ae.-Brei (Wolffenstein). SG. 1,4996 bei 10° (Spring, Z. anorg. Ch. **8**, 424).

SG_4	1,4581	1,4485	1,4375	1,4371	
bei	0°	10°	20°	20,4°	(Brühl). —

Oberflächenspannung bei 10° 3,3537 oder weniger als halb so gross wie beim H_2O (Spring). Es ist blau mit grünlicher Nuance, welche durch Bläschen von O verursacht sein dürfte; die Färbung einer ca. 1 m langen Schichte ist ungefähr gleichwerthig der einer Wasserschichte von 1,8 m Länge (Spring). Molekulares Brechungsvermögen für H_α nach der n-Formel 5,42, nach der n^2-Formel 5,70; Dispersionsvermögen

$(\mu_{H\gamma} - \mu_{H\alpha}) : d = 0,00747$ (Carrara (R. A. L. [5] **1**, II, 19; G. **22**, II, 341).

Brechungsindices n bei 20,4°	1,40371	1,40421	1,40624	1,40850	1,41100	1,41494
f. d. Strahlen	Li	$H\alpha$	Na	Tl	$H\beta$	$H\gamma$

daher die spezifische Refraktion $\left(\frac{n^2 - 1}{(n^2 + 2)d} = \mathfrak{N}\right)$.

$\mathfrak{N}_\alpha = 0,1703$, $\mathfrak{N}_{Na} = 0,1710$, $\mathfrak{N}_\gamma = 0,1742$, die molekulare Refraktion $\mathfrak{M}_\alpha = 5,784$, $\mathfrak{M}_{Na} = 5,814$, $\mathfrak{M}_\gamma = 5,924$, die spezifische Dispersion $\mathfrak{N}_\gamma - \mathfrak{N}_\alpha = 0,0039$ und die molekulare Dispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 0,135$ (Brühl). — Spezifische Leitfähigkeit einer reinen Lsg. mit 4,5 % H_2O_2 $2,89 . 10^{-8}$; Dielektrizitätskonstante des absoluten H_2O_2, berechnet aus der einer 45,9%igen Lsg. 84,7 (Drude), 92,8 (Calvert, P. A. [2] **1**, 483; vergl. Dewar und Fleming, Proc. R. Soc. **62**, 250). H_2O_2 zeigt keine anomale elektrische Absorption, enthält also keine Hydroxylgruppen (Calvert).

Lösungswärme	+ 0,071,	+ 0,093,	+ 0,094,	+ 0,310,	+ 0,403 Cal.
bei einem Gehalte vom Mol. H_2O für 1 Mol. H_2O_2	3,46,	2,53,	1,54,	1,00,	0,30;

hieraus berechnet für H_2O_2 (flüss.) + aq. = H_2O_2 gelöst + 0,46 Cal., für H_2 (Gas) + O_2 (Gas) = H_2O_2 (flüss.) + 46,84 Cal., für H_2O (flüss.) + O (Gas) = H_2O_2 (flüss.) — 22,16 Cal. (De Forcrand, C. r. **130**, 1620).

Chemisches Verhalten. Reines H_2O_2 ist nach Wolffenstein gegen höhere T. relativ beständig. Eine 9,3%ige Lsg. enthielt nach Erh. im zugeschmolzenen Rohre auf 80° noch 96,9%, eine 68,1%ige Lsg. noch 74,05 % ihres ursprünglichen H_2O_2-Gehaltes. Nach Brühl (B. **28**, 2847) ist H_2O_2 bei mässig kühler T. und im Dunkeln um so haltbarer, je weniger H_2O es enthält. 95%iges H_2O_2 zeigte unter diesen Umständen nach 5wöchentlicher Aufbewahrung im aufrechtstehenden, zugeschmolzenen Kaliglasrohre nur geringen, 99%iges kaum einen Ueberdruck und ein absolut wasserfreies Präparat enthielt nach 50tägigem Stehen über konz. H_2SO_4 in einer Kugelschale aus widerstandsfähigem Glase im kühlen Raume und diffusem Tageslichte noch immer 99,48 % H_2O_2. Hingegen wird die Zersetzung durch vergrösserte Berührungsfläche der Gefässwand, noch mehr durch rauhe Flächen oder Spitzen, unter Umständen selbst bis zur stürmischen Entwickelung von O und bis zur Selbsterhitzung gesteigert. So kommt es nach Aufgiessen des H_2O_2 auf eine matte Glasscheibe zu vehementer Gasentwickelung; beim Durchsaugen des Hyperoxydes durch eine Witt'sche Asbestscheibe werden die Lamellen derselben durch den im Innern entwickelten O aus einander getrieben und nach dem Abtropfen der Flüss. erh. sich die Platte bis zur Bildung von dicken Dampfwolken. Durch einen Bausch von Schiessbaumwolle lässt sich jedoch absolutes H_2O_2 ohne sichtbare Zersetzung filtriren. Nach Spring zeigt 38%iges H_2O_2 in einer feinpolirten Platinschaale selbst bei 60° kein Anzeichen von Zersetzung. Wurde jedoch die Schaale geritzt, so

trat schon bei gew. T. Entwickelung von O ein, welche beim Erwärmen stürmisch wurde. Brühl ist daher geneigt, auch die lebhafte Gasentwickelung, welche ein Platindraht in hochkonzentrirtem H_2O_2 hervorruft, ganz und die zersetzende Wirkung fein vertheilten Platins und anderer Edelmetalle zum guten Theile durch blosse Oberflächenwirkung, wie sie auch anderen indifferenten Stoffen zukommt, zu erklären, ohne dass damit katalytische Wirkungen dieser Metalle ganz ausgeschlossen werden sollen. Von Substanzen, welche von H_2O_2 nicht benetzt werden, kann keine derartige Oberflächenwirkung ausgehen, daher empfiehlt Brühl paraffinirte Gefässe zur Aufbewahrung von absolutem Hyperoxyd.

Eine Explosionsgefahr bei der Vakuumdestillation von H_2O_2, welches aus der Handelswaare ausschliesslich durch Dest. unter vermindertem Drucke ohne Anwendung irgend welcher Reagentien abgeschieden wurde, hält Brühl für gänzlich ausgeschlossen. Anders, wenn H_2O_2 im Vakuum dest. wird, welches seiner wässerigen Lsg. durch Ae. entzogen worden war. Eine ätherische Lsg. mit 125 g H_2O_2 lieferte bei der Dest. sehr viel nach Ozon riechendes Gas und 1 bis 2 ccm eines dicklichen farblosen Rückstandes, welcher selbst bei 100° nicht überging und durch Berührung mit einem scharfkantigen Glasstabe mit furchtbarer Heftigkeit explodirte (Brühl). — Spring sah nach Beendigung einer Vakuumdestillation von derartigem H_2O_2 eine äusserst heftige Explosion der geringen Menge der Substanz eintreten, welche die Innenseite des Kühlrohres benetzte (Z. anorg. Ch. **8**, 424). Die explosive Substanz kann kein H_2O_2 sein. Brühl vermuthet in ihr einen höher oxydirten Stoff H_2O_x, entstanden durch die Einwirkung jenes Ozons auf das H_2O_2, welches ja thatsächlich bei der Dest. von mit Ae. in Berührung gewesenem H_2O_2 entsteht, und erinnert daran, dass ja auch Berthelot (Bl. **34**, 140) die Bildung eines unbeständigen O-reicheren Wasserstoffperoxydes durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf angesäuertes H_2O_2 beobachtet hat. Siehe diesbezüglich S. 150.

Wässerige Lsgn. mit mehr als 1,5 % H_2O_2 reagiren deutlich sauer, verdünntere neutral (Wolffenstein, l. c.; Gigli, Bollett. chim. farm. **12**, 675). Durch Zersetzung mittelst Platinmohr verschwindet die saure Reaktion vollständig, falls das H_2O_2 rein war. Bredig hat nach Versuchen von Calvert (Z. Elektroch. **7**, 622) den Säurecharakter des H_2O_2 erwiesen, indem er zeigte, dass der Zusatz von Alkali die Extraktion des H_2O_2 aus seiner wässerigen Lsg. erschwert, der Gefrierpunkt von Natronlauge durch Zusatz von H_2O_2 nicht erniedrigt, die Geschwindigkeit der Verseifung von Aethylacetat durch Alkali nach Zusatz von H_2O_2 verringert und die Leitfähigkeit von Alkalien durch H_2O_2 erniedrigt wird. Ueberdies hat er experimentell nachgewiesen, dass H_2O_2 ein Anion bildet, welches bei der Elektrolyse in der Richtung des negativen Stromes wandert. Die Salze des H_2O_2 seien etwa so stark hydrolysirt wie die der HClO; siehe auch Calvert (O. **38**, 513). Gegen Lupetidin, $(CH_3)_2^{\alpha-\alpha'}C_5H_9N$, verhält sich H_2O_2 wie eine zweibasische Säure, indem es damit das gut definirte Salz

$$[(CH_3)_2C_5H_9N]_2 \,.\, H_2O_2$$

bildet (Marcuse und Wolffenstein, B. **34**, 2430).

Die Reaktion zwischen H_2O_2 und HJ ist nach Noyes und Scott

(O. **18**, 118) eine der zweiten Ordnung (vergl. Magnanini, G. **21**, 476) und verläuft in den zwei Stufen: a) $HJ + H_2O_2 = HJO + H_2O$; b) $HJO + HJ = H_2O + J_2$, von welchen bloss a) eine merkliche Zeit erfordert; nach Magnanini (G. **19**, 476) übt HCl bei dieser Reaktion einen katalytischen Einfluss aus. — Bei Einwirkung einer schwach sauren Lsg. von Alkalijodid auf H_2O_2 wird die Lsg. unter Entwickelung von O und Ausscheidung von J alkalisch. Innerhalb eines Tages verschwindet sodann die alkalische Reaktion und die Menge des freien J nimmt ab. Péchard (C. r. **130**, 1705) erklärt diese Erscheinungen, indem er vorerst, solange die Reaktion sauer ist, Oxydation des Jodids unter Ausscheidung einer dem freien O des H_2O_2 äquivalenten Menge J annimmt, weiterhin in der neutral gewordenen Lsg. die Bildung von $\overset{I}{M}JO_4$, welches nun nach $3MJO_4 + 2MJ + 3H_2O = KJO_3 + 2K_2H_3JO_6 + 2J$ einwirkt; das $M_2H_3JO_6$ bewirke die alkalische Reaktion, rufe weitere Zersetzung des H_2O_2 unter Entwickelung von O hervor und setze sich schliesslich unter Neutralwerden der Lsg. nach $2M_2H_3JO_6 + J_2 = 2MJO_3 + 2MJ + 3H_2O$ mit J um. — Mit angesäuerter Lsg. von KJ setzt sich H_2O_2 momentan nach $H_2O_2 + 2KJ + H_2SO_4 = J_2 + K_2SO_4 + 2H_2O$ um (Rupp, A. P. **238**, 156), schon vorher von Thoms (A. P. **225**, 341) zur Bestimmung von H_2O_2 verwerthet. — Ueber die katalytische Wirkung von $FeSO_4$, $CuSO_4$, H_2MoO_4, H_2WO_4 auf die Reaktion zwischen HJ und H_2O_2 siehe J. Brode (O. **37**, 257). — Nach Tanatar (B. **32**, 1013) entwickeln HClO, HBrO, HJO, bezw. deren Salze mit H_2O_2 stürmisch O unter Bildung von HCl, HBr, HJ, bezw. deren Salzen und H_2O, wirkt jedoch H_2O_2 auf $HClO_4$ und auf $HClO_3$ nicht ein, reduzirt hingegen HJO_4 in sauerer wie in alkalischer Lsg. zu HJO_3, welche ihrerseits, frei und gebunden, das H_2O_2 zersetzt. Aus $HBrO_3$ und H_2O_2 entstehen HBr, O und etwas Br. Da bei Einwirkung der Hypochlorite die Bildung von Chloraten nicht erfolgt, welche, falls sie gebildet würden, infolge ihrer Beständigkeit gegen H_2O_2 der Beobachtung nicht entgehen würden, hält es Tanatar für ausgeschlossen, dass H_2O_2 die Halogenwasserstoffsäuren zu sehr O-reichen Verbindungen oxydirt, welche dann unter Entbindung von O zerfallen, wie dies Bayley (P. Mg. [5] **7**, 126) und Berthelot (A. ch. [5] **21**, 140; C. r. **90**, 572) annehmen. Hingegen hält er die Oxydation des H_2O_2 zu einem labilen Superoxyd, etwa H_2O_3, durch Hypochlorite für wahrscheinlich (vergl. Brühl, B. **32**, 1013). — Wirkt auf Ag_2O nach a) $3H_2O_2 + 2Ag_2O = 3H_2O + Ag_4O + 2O_2$; b) $Ag_4O = 2Ag + Ag_2O$ (Riegler, Buletinual Societatie de sciente fizice, Bukarest, **4**, 78). Nach Berthelot (A. ch. [7] **11**, 223) wird der Verlauf der Reaktion, welchen er früher (A. ch. [5] **21**, 164; C. r. **80**, 257) durch $3H_2O_2 + 3Ag_2O = 3H_2O + 3O + Ag_4O_3 + 2Ag$ wiedergegeben, durch mancherlei Umstände beeinflusst, so durch zu grosse Konz., Wärmeproduktion durch eine andere in der Flüss. verlaufende Reaktion, z. B. $2AgNO_3 + 2KOH = Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$. Bei Vermeidung solcher störender Umstände entspricht die entwickelte Wärmemenge genau der Zersetzungswärme des H_2O_2 und zersetzt eine gegebene Menge Ag_2O eine unbegrenzte Menge H_2O_2. Hingegen verläuft die Einwirkung von durch NH_3 gefälltem oder in NH_3 gelöstem Ag_2O von der vorstehenden verschieden. Nach v. Baeyer und Villiger (B. **34**, 749) bildet

H_2O_2 aus Ag_2O keine höhere Oxydationsstufe des Ag, sondern bloss Ag, welches weiterhin noch vorhandenes H_2O_2 katalytisch zersetzt. Darauf hin hat Berthelot (C. r. **132**, 897) seine ursprüngliche Ansicht geändert und behauptet, dass die Reaktion in folgenden 3 Phasen verlaufe: a) Bildung des Ag-Salzes des H_2O_2 d. i. Ag_2O_2; b) Zersetzung des Ag_2O_2, theils zu $2Ag + O_2$, theils im Sinne der Gleichungen: $Ag_2O_2 = Ag_2O + O$ und $Ag_2O_2 + Ag_2O = Ag_4O_3$, so dass schliesslich der Prozess resultirt: $3Ag_2O + 3H_2O_2 = Ag_4O_3 + 3Ag + 3O + 3H_2O$: die Phase b) sei nach einigen Minuten beendigt und viel beständiger als die Phase a); c) erst nach etwa 3 Stunden sei bloss Ag_2O und Ag vorhanden, indem Ag_4O_3 in $2Ag_2O + O$ zerfalle. v. Baeyer und Villiger (B. **34**, 2769) haben jedoch nachgewiesen, dass unmittelbar nach Beendigung der starken Gasentwickelung nur ein Gemenge von Ag_2O und Ag vorhanden sei, und dass die lange andauernde Nachentwickelung einer geringen Menge von O, welche thatsächlich stattfinde, bloss auf Uebersättigung der Flüss. mit O beruhe (siehe S. 116). Sie finden auch (B. **34**, 2769), dass das Produkt der ersten Einwirkung des H_2O_2 mit Säuren keinen O entwickelt, und glauben, dass das von Berthelot beobachtete Gas CO_2 aus dem Ag_2O beigemengt gewesenem Ag_2CO_3 war. Berthelot (C. r. **133**, 555) hat man einerseits die molekulare Neutralisationswärme des unveränderten Ag_2O, andererseits des Ag_2O unmittelbar nach Einwirkung von H_2O_2 bestimmt; erstere beträgt 18,75 Cal., letztere 4,5 Cal. Hieraus schliesst er, dass das Produkt von H_2O_2 weder Ag_2O noch Ag sei. Wäre selbst ein Drittel seines Metalls Ag, was er für ausgeschlossen hält, dann müsste die Neutralisationswärme immer noch 12,5 cal. betragen. Die entwickelte Menge O ist identisch mit dem aktiven O des H_2O_2. Er hält an der Anwesenheit eines sehr zersetzlichen Silbersuperoxyds fest, welches von Baeyer übersehen worden sei, weil es sich ihm infolge der Erschütterungen bei der Präparation zersetzt habe. — H_2O_2 bildet mit MgO $3Mg(OH)_2 . MgO(OH)_2$ und dasselbe Superoxydhydrat entsteht auch beim Lösen von Mg in H_2O_2 (vergl. Giorgi, R. A. L. **7**, 461); ähnlich wie MgO verhalten sich ZnO und CdO; aus ersterem entsteht $2ZnO . ZnO(OH)_2$ (Prud'homme, C. r. **112**, 1374), $ZnO_2 . Zn(OH_2)$ (Kouriloff, A. ch. [6] **23**, 429), aus letzterem $CdO_2 . Cd(OH)_2$ (Kouriloff). — De Forcrand erschliesst (C. r. **130**, 716, 778) aus calorimetrischen Messungen die Bildung zweier Verbindungen aus $Ba(OH)_2$ und H_2O_2 : $BaO_2 . 2H_2O_2$ und eines zweiten an H_2O_2 reicheren Produktes; ähnliche Ce-Verbindungen, De Forcrand (C. r. **130**, 1250). — Bildet mit MoO_3 die orangerothe amorphe sauere Verbindung $2MoO_3 . H_2O . H_2O_2$, swl. in kaltem, leichter lösl. in heissem H_2O, an der Luft verwitternd, in geschlossenen Gefässen beständig, mit WO_3 orangerothes amorphes $WO_3 . H_2O . H_2O_2$, mit V_2O_5 eine graugrüne, später rothbraune Lsg., schwarzbraune Krusten mit Metallglanz hinterlassend, welche sich vor der Analyse zu $2V_2O_5 . H_2O + 4$ aq. zersetzten, mit Molybdänphosphorsäure eine leicht zersetzliche Verbindung; $Cr_2(OH)_6$ liefert mit H_2O_2 eine hellgelbe Lsg. mit nachweisbarer Chromsäure, $Al_2(OH)_6$ in geringer Menge weisse strahlig angeordnete Kryst., welche H_2O_2 enthalten (Cammerer, Ch. Z. **15**, 957).

Reines $KMnO_4$ wirkt nur langsam auf H_2O_2, $MnSO_4$ oder die Bildung von Manganosalzen veranlassende Verunreinigungen des $KMnO_4$

beschleunigen die Reaktion (Engel, Bl. [3] **6**, 6). — A. v. Baeyer und Villiger (B. **33**, 2494) schliessen sich der Ansicht von Weltzien und M. Traube an, nach welcher die Uebermangansäure den H des H_2O_2 zu H_2O oxydirt und der entwickelte O ganz dem Mol. des H_2O_2 entstammt. Schönbein's Ansicht: H_2O_2 und $HMnO_4$ liefern atomistischen O, welcher dann in O_2 übergehe, setze voraus, dass H_2O_2 oxydirende Eigenschaften habe. Dies sei jedoch nicht der Fall. Die Hypothese von Berthelot: H_2O_2 werde durch H_2MnO_4 zu leicht zersetzlichem H_2O_3 oxydirt, und dieses werde dann zu H_2O und O_2 zersetzt, haben v. Baeyer und Villiger experimentell widerlegt. — Die Oxydation von Ferrocyankalium in wässeriger Lsg. durch H_2O_2 zu Ferricyankalium und KOH verläuft im Dunkeln sehr langsam, wird aber durch das Licht sehr beschleunigt. Andererseits wird die Alkalinität einer KOH, Ferricyankalium und H_2O_2 enthaltenden Lsg. durch Belichtung verringert. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Ferro- und Ferricyankalium übt das Licht eine äusserst stark beschleunigende Wirkung auf die Zersetzung des H_2O_2 aus, wobei die Erscheinung der photochemischen Induktion auftritt, vielleicht weil im Lichte ein kolloidaler Katalysator entsteht, dessen Wirkung im Dunkeln anhält. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des H_2O_2 folgt der logarithmischen Gleichung für monomolekulare Reaktionen (Kistiakowsky, O. **35**, 431).

1 Grammatom Pt — in Form seiner durch Kathodenzerstäubung im Lichtbogen unter H_2O hergestellten Pseudolsg. (Platinsol) — in 7×10^7 Liter H_2O wirkt noch deutlich katalytisch auf mehr als die millionenfache Menge von H_2O_2. Bei konstanter Menge und konstantem Zustande des Pt verläuft die Reaktion in neutraler und saurer Lsg. monomolekular, also nach $H_2O_2 = H_2O + O$ und nicht nach $2H_2O_2 = 2H_2O + O_2$. Doch steigt die Konstante mit der Zeit etwas an. Die katalytische Wirkung einer derartigen Pt-Lsg. zeigt in mehrfacher Beziehung weitgehende Aehnlichkeit mit der von Enzymen: 1. Die Geschwindigkeit der Zersetzung nimmt auf Zusatz von Alkali bis zu einem Maximum zu, dann aber ab; 2. neutrale Elektrolyte wirken schwächend auf die Katalyse; 3. die katalytische Wirksamkeit ändert sich spontan, allerdings bei der Pt-Lsg. so langsam, dass hierdurch die Messungen nicht beeinträchtigt werden; 4. die Konstante der Zersetzung in saurer Lsg. wächst auf das 3fache, wenn die Pt-Konzentration auf das Doppelte angestiegen ist, und wächst auch mit zunehmender T. gemäss der Formel von Arrhenius; 5. eine Anzahl von Substanzen, welche auf Enzyme vergiftend wirken, hemmen oder verzögern auch die Platinkatalyse, so HCN, H_2S, $HgCl_2$; bei sehr geringen Zusätzen solcher Gifte tritt nach einiger Zeit wieder Erholung des Platins ein. In nachstehender Aufzählung ist, wo die diesbezügliche Messung vorliegt, als Maass der Giftigkeit der Werth G beigefügt, d. i. die Verdünnung der betreffenden Giftlsg. in Litern für 1 Mol. Gift bei etwa 10^{-5} Grammatomen Pt in der Flüss., in welcher die erste Hälfte der Reaktion nur mit halb so grosser Geschwindigkeit verläuft wie in der giftfreien Lsg. Sehr starke Platingifte sind: Blausäure ($G = 21 . 10^6$ mit Erholung), Jodcyan ($G = 12 \cdot 8 . 10^6$), J ($G = 7 . 10^6$), $HgCl_2$ ($G = 2 \cdot 5 . 10^6$), H_2S, $Na_2S_2O_3$, CO (mit Erholung), P (mit Erholung), Phosphorwasserstoff (mit Erholung), Arsenwasserstoff, Quecksilbercyanid, CS_2. Mittelstarke Platingifte sind Anilin ($G = 30000$), Hydroxylamin ($G = 18000$,

mit Erholung), Br (G = 23000), HCl (G = 3100), Oxalsäure (G = 1260), Amylnitrit, arsenige Säure, Na_2SO_3 (mit Erholung), NH_4Cl. Schwache Platingifte sind: Phosphorige Säure (G = 900), $NaNO_2$ (G = 280), salpetrige Säure, Pyrogallol, Nitrobenzol, HFl, NH_4Fl. Die Katalyse wird hingegen gefördert durch: Ameisensäure, Hydrazin und verd. HNO_3. Nahezu indifferent sind: $KClO_3$, Aethylalkohol, Amylalkohol, Ae., Glycerin, Terpentinöl und Chloroform. Der Einfluss der Gifte ändert — abgesehen von der Hemmung — nicht den allgemeinen Gang der Zersetzung des H_2O_2 durch den Katalysator. Im Allgemeinen sind Protoplasmagifte auch Platingifte und zwar dieses in demselben Grade wie jenes. Aber nicht alle Blutgifte vergiften das Pt. So wirkt $KClO_3$ vergiftend auf das Blut, indem es das Hämoglobin in Methämoglobin umwandelt, ist jedoch indifferent gegen das Pt. Die Analogie tritt jedoch wieder hervor, wenn man mit dem Pt nicht das Hämoglobin, sondern das davon verschiedene im Blut und den Geweben enthaltene Ferment vergleicht, welches gleichfalls die Zersetzung des H_2O_2 beschleunigt und in seiner katalytischen Wirkung von denselben Giften beeinträchtigt wird wie das Pt. Nur salpetrige Säure, Anilin, P, CS_2 und $Na_2S_2O_3$ verhalten sich gegen beide abweichend. Das Platinenzym und die organischen Enzyme gleichen einander somit in ihrer katalytischen Wirkung auf H_2O_2, ihrem kolloidalen, sehr labilen Zustande bei ungeheurer Flächenentwickelung, der mitunter in nicht umkehrbarer Weise eintretenden Aenderung dieses Zustandes und der Fähigkeit, gewisse Stoffe chemisch oder durch Absorption zu binden. Eine Erklärung der Katalyse des H_2O_2 durch die von Gernez (Ann. sc. d'Ecole norm. sup. [2] **4,** 336) gemachte Annahme, dass die Pt-Theilchen durch die an ihrer Oberfläche kondensirte Gasschichte eine Uebersättigung der Flüss. mit O unmöglich machen, scheint ausgeschlossen, und ebensowenig kann die Ursache der katalytischen Wirkung im kolloidalen Zustande des Pt an sich gesucht werden. Eher wäre sie auf intermediäre Oxydation und darauffolgende Reduktion des Pt zurückzuführen. Dann würde die hemmende Wirkung reduzirender Gifte vielleicht dadurch zu erklären sein, dass sie den vom Pt fixirten O binden, ehe noch das H_2O_2 Zeit gefunden, seine Reduktionswirkung überhaupt oder voll zur Geltung zu bringen. In manchen Fällen könnte die Hemmung der Katalyse durch chemische oder mechanische Verunreinigung der Platinoberfläche bewirkt sein, so wenn in der Flüss. S abgeschieden wird, oder man könnte an die Aenderung des Oberflächenzustandes des Pt denken, indem der katalysirte Stoff aus der Oberfläche verdrängt wird. Letzteres ist vermuthlich bei CO der Fall. Endlich könnten sich komplexe Platinverbindungen bilden, z. B. $H_2Pt(CN)_4$ und hierdurch die Oberfläche des Pt verkleinert werden. Um die Annahme eines weitergehenden chemischen Angriffes oder einer Auflösung des Pt zu rechtfertigen, dazu sind die wirksamen Mengen der Gifte viel zu geringfügig; Bredig und Müller v. Berneck (O. **31,** 258), Bredig und Ikeda (O. **37,** 1). Im Gegensatze zu Bredig nimmt Raudnitz (O. **37,** 551) an, dass die Gifte nicht den Katalysator, sondern die katalysirte Substanz oder die aus ihr entstehenden Produkte beeinflussen, weil die Lähmung der katalytischen Wirkung des in der Milch befindlichen Enzyms durch HCN behoben werde, wenn man das Gift durch einen Luftstrom vor Zusatz des H_2O_2 entfernt. Die Beweiskraft

dieses Versuches wird jedoch von Bredig (O. **38**, 122) nicht anerkannt, da ja HCN mit den Enzymen des Blutes und der Milch lockere Verbindungen eingehen könne, die durch einen Luftstrom zersetzt werden könnten. Gegen Raudnitz spreche auch, dass die Giftwirkung mit der Natur des Katalysators zusammenhänge, denn Thiosulfat z. B. sei ein Gift für die Platin-, nicht aber für die Blut- und Enzymkatalyse, ferner der Parallelismus der Giftwirkung bei demselben Katalysator in verschiedenen Katalysen (Ernst, O. **37**, 483). — Nach Bredig und Reinders (O. **37**, 323) wirkt durch Lichtbogenzerstäubung hergestellte kolloidale Goldlsg. in neutraler und saurer Lsg. nicht merklich auf H_2O_2 ein, wohl aber in alkalischer. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des H_2O_2 nimmt mit steigendem Zusatze von Alkali bis zu einem Maximum zu, verringert sich jedoch wieder bei weiter zunehmender Alkalinität. In schwach alkalischer Flüss. sind noch 0,0003 mg Au in 1 ccm wirksam. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des H_2O_2 bei Gegenwart von kolloidalem Au entspricht nicht einer Reaktion erster Ordnung und steigt schneller als die Goldmenge. Sehr starke Goldgifte sind Schwefelnatrium und Cyankalium, schwächere $Na_2S_2O_3$ und Na_2SO_3. Wenig, aber doch deutlich wirken KCl und Natriumphosphat. Die wirksamen Mengen der Goldgifte sind so gering, dass sich ihre Giftwirkung nicht auf eine chemische Veränderung des Au zurückführen lässt. Durch $HgCl_2$ wird die Goldkatalyse des H_2O_2 in alkalischer Lsg. beschleunigt, indem das Hg-Salz oder HgO durch eine vom kolloidalen Au katalytisch beeinflusste reduzirende Wirkung des H_2O_2 in kolloidales Hg übergeführt wird, welches nun seinerseits H_2O_2 katalysirt.

Einwirkung von H_2O_2 auf Natriumthiosulfat, Bariumsulfit, Kaliumbichromat, Nabl (B. **33**, 3093, 3554; M. **22**, 737). — Durch Behandlung der mit H_2O_2 versetzten konz. Lsgn. von KFl und Na_2SO_4 mit Alkohol gewann Tanatar (Z. anorg. Ch. **28**, 255) die Verbindungen $KFl . H_2O_2$ und $Na_2SO_4 . 9H_2O . H_2O_2$ und in analoger Weise aus einer alkalischen Lsg. von $NaNO_3$ das Produkt $NaNO_3 . Na_2O_2 . 8H_2O$. Tanatar fasst diese Substanzen als Molekularverbindungen auf.

Physiologisches Verhalten. Wasserfreies oder sehr konz. H_2O_2 ruft auf der Haut ein empfindlich prickelndes Gefühl hervor und erzeugt einen weissen Fleck (Wolffenstein, B. **27**, 3307).

Die Fähigkeit der Zelle H_2O_2 zu spalten, ist nicht an das Leben derselben gebunden, sondern auf das darin enthaltene Nucleïn zurückzuführen; dies wird erwiesen durch die Feststellung, dass der Rückstand der Verdauung von Hefezellen mit Pepsin-HCl H_2O_2 nicht schwächer zersetzt als die lebende Hefe. Die Spaltung von H_2O_2 durch lebende Mikroben lässt sich zum makroskopischen Nachweise derselben namentlich in Trinkwasser, von 1000 Keimen im ccm ab, verwerthen (Gottstein, Virchow's Arch. **133**, 295; Ph. C. **34**, 674; Vierteljahrsch. ü. d. Fortschr. d. Chem. d. Nahrungsm. **9**, 87; vergl. dagegen Laser Centralbl. f. Bakteriol. u. Parasitenk. **16**, 180).

Chemische Konstitution. Das MG., kryoskopisch bestimmt, entspricht der Formel H_2O_2 (Carrara, R. A. L. [5] **1**, II, 19; Orendorff und White, Am. **15**, 347; O. **6**, 363) und nicht, wie Tammann

angegeben hat (O. **4,** 441), H_4O_4. Wird schliesslich durch Tammann bestätigt (O. **12,** 431). — Ansichten von Moriz Traube über die Konstitution des H_2O_2 B. **26,** 1476, im Wesentlichen bereits I, 432 und 430 wiedergegeben. — Aus den von ihm beobachteten physikalischen Eigenschaften des H_2O_2 im Vergleiche mit den analogen des H_2O schliesst Spring (Z. anorg. Ch. **8,** 424), dass in jenem der O seine charakteristischen Eigenschaften in geringerem Maasse eingebüsst habe als in diesem, und dass daher H_2O_2 eher eine im chemischen Sinne ungesättigte molekulare Verbindung von O_2 mit H_2 zu sein scheine als eine atomistische. — Aus dem Vergleiche der spektrometrischen Konstanten des H_2O_2 und des H_2O zieht Brühl (B. **28,** 2847) den Schluss, dass die O-Atome im H_2O_2, wie dies schon früher Traube angenommen hatte, durch mehrfache Bindung vereinigt seien. Da man O nicht als trivalent ansehen könne, während seine Vierwerthigkeit durch Friedel (Bl. **24,** 160, 241) in einem Falle nachgewiesen sei (vergl. auch S. 115), komme dem H_2O_2 die Konstitutionsformel $H \cdot O \vdots O \cdot H$ zu. Damit stehe sowohl die Bildungsweise aus atomarem H und molekularem O, als auch seine Zerstörung durch nascirenden O und durch nascirenden H und der leicht erfolgende Zerfall in H_2O und molekularen O im Einklange. Letzteren stellt sich Brühl in zwei Stufen verlaufend vor: a) $H \cdot O \vdots O \cdot H = H + O \vdots O + H$; b) $H \cdot O \vdots O \cdot H + 2H = 2H_2O$. Diese Konstitutionsformel erkläre auch das starke Reduktionsvermögen des H_2O_2 durch die Annahme der lockeren Bindung der H-Atome mittelst bloss supplementärer Valenzen, sowie seinen endothermischen Charakter. Letzterer ergebe sich daraus, dass die lockere Bindung von 2H eine nur geringe positive Wärmetönung ergebe gegenüber dem grossen Betrage der negativen Wärmetönung bei der Spaltung eines Mol. H_2, welche den zur Bildung von H_2O_2 nöthigen atomaren H zu liefern habe, vermehrt um die allerdings nicht grosse negative Wärmetönung, welche an die Lockerung der Bindung der Atome im O-Mol. geknüpft sei. In den Ergebnissen der Untersuchungen von Calvert (S. 141 u. 142) erblickt Brühl (B. **33,** 1709) eine Bestätigung der von ihm aufgestellten Konstitutionsformel des H_2O_2. — Neuestens hat Bose (O. **38,** 27) aus gewissen Vorgängen in der Knallgaskette auf die Existenz bezw. Bildung eines zweiten H_2O_2 in der Grove'schen Kette geschlossen, welches oxydirende Eigenschaften besitze im Gegensatze zu den reduzirenden des gewöhnlichen H_2O_2.

Nachweis. H_2O_2 gibt bei Kochhitze mit salzsaurem m.-Phenylendiamin eine karminrothe Färbung, selbst wenn bloss 0,001 mg H_2O_2 in einem Tropfen der zu prüfenden Flüss. enthalten ist; im Falle störender Gegenwart von Nitriten wird mit NH_3 alkalisch gemacht und gekocht; Blaufärbung, auf Zusatz von Kalilauge in Roth übergehend, zeigt in diesem Falle die Gegenwart von H_2O_2 an (Denigès, Bl. [3] **5,** 293; J. pharm. chim. [5] **25,** 591). — Nachweis in Pflanzenextrakten, Bach (S. 138 u. 139). — H_2O_2 in 2,3% Lsg. erzeugt mit Salicylsäure bei Gegenwart von Ammoniumkarbonat eine kongorothe Färbung (Ridenour, Am. J. Ph. **71,** 414). — Die Chromsäurereaktion zeigt noch 0,226 mg H_2O_2 an, welche Menge mit Crismer's (Bl. [3] **6,** 22) Reagens, d. i. Ammoniummolybdat + Citronensäure, bereits keine Gelbfärbung liefert (Campbell Stark, Pharm. Journ. Trans. **52,** 757).

Bei Anwendung von Amylalkohol hält sich die blaue Färbung bei der Chromsäurereaktion länger als bei Verwendung von Ae. (Griggi, L'Orosi **15,** 295). — Molybdän-Schwefelsäurereaktion, Denigès (Bl. [3] **5,** 293; [3] **7,** 4) — 1 Th. H_2O_2 in 165000 Th. H_2O bewirkt noch deutliches Nachdunkeln des blassblauen Ferroferrocyanids, während andere Oxydationsmittel bei dieser Verdünnung längst versagen (Barralet, Ch. N. **79,** 136). — Nachweis des H_2O_2 in der atm. Luft und in den atm. Niederschlägen, Schöne (Fr. **33,** 137). — Quantitative Bestimmung aus dem Vol. des nach $K_6Fe_2(CN)_{12} + 2KOH + H_2O_2 = 2K_4Fe(CN)_6 + 2H_2O + O_2$ entwickelten O (Quincke, Z. anorg. Ch. **13,** 1); durch Oxydation von As_4O_6 in alkalischer Lsg. mittelst des H_2O und jodometrisches Zurücktitriren des Ueberschusses vom As_4O_6 (Grützner, A. P. **237,** 705). Genauigkeit der einzelnen Bestimmungsmethoden des H_2O_2, besprochen von C. E. Smith (Am. J. Pharm. **70,** 225). — Nachweis von Oxalsäure im H_2O_2 des Handels, Arth (M. sc. [4] **15,** II, 435), Nicolle (M. sc. [4] **15,** II, 576). Letzterer fand in käuflichem H_2O_2 niemals Oxalsäure.

Verwendung. H_2O_2 wurde in neuerer Zeit vielfach in der analytischen Chemie verwendet und empfohlen: zur Trennung und Bestimmung von Mn, Bi, Pb, Ag, Zn, Ni, Fe, Al (Friedheim und Brühl, Fr. **38,** 681); zur Trennung von Ni und Co von den übrigen Metallen bei der Analyse von Eisensorten (v. Jüptner, Oesterr. Z. f. Berg- und Hütt. **41,** 616), des Bi von Cu (Jannasch und Lesinski, B. **26,** 2908), von Ti und Fe (Walker, Am. **20,** 513), zur Bestimmung von Chromsäure, bezw. Cu_2O und FeO (Ross, Am. **18,** 918), des Mn und Zn, sowie zur Oxydation von Ferroverb. (Donath, Ch. Z. **15,** 1085), zur Titerstellung von Chamäleonlsg. (Vanino, Z. angew. Ch. **1890,** 80; Lunge, Z. angew. Ch. **1890,** 10), zur Werthbestimmung des Chlorkalks (Lunge, Z. angew. Ch. **1890,** 10; Vanino ibid. 509), zur Werthbestimmung des Braunsteins (Lunge, l. c.), zur Wegschaffung von Stärke und zur Rohfaserbestimmung (Lebbin, Pharm. Z. **42,** 148).

Nach Jablin-Gonnet soll H_2O_2 ein wirksames und unschädliches Konservirungsmittel für Nahrungsmittel, insbesondere für Milch sein (A. ch. anal. appl. **6,** 129) und nach Wschr. f. Brauerei 8, 706 verwendbar sein zur Desinfektion von Trinkwässern, hingegen nicht geeignet zur Desinfektion im Kellerwesen und Gährungsbetriebe, sowie zum Altmachen von Spirituosen.

Auf die Existenz eines **Wasserstoffsuperoxydmonohydrates,** $H_2O_2 . H_2O$ mit 65,38% H_2O_2, schliesst de Forcrand (C. r. **130,** 1620) aus dem Verlaufe der Kurve der Lösungswärmen des H_2O_2 verschiedener Konzentrationen.

Zusammenstellung über H_2O_2 und Na_2O_2, Retter (Z. angew. Ch. **1894,** 126).

Peroxyde des Wasserstoffes mit höherem Sauerstoffgehalte.

A. Bach (B. 33, 1506) hat ausgehend von der Ueberlegung, dass H_2O_4 entsprechend der Gleichung $2KMnO_4 + 5H_2O_4 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 10O_2$ dieselbe Menge $KMnO_4$ reduziren müsste wie die äquivalente Quantität H_2O_2, jedoch die doppelte Menge O bilden sollte, bei H_2O_2 des Handels, dem aus Palladiumwasserstoff durch Oxydation erhaltenen, dem aus Na_2O_2, sowie aus K_2O_4 gewonnenen, ferner bei der Caro'schen Säure (H_2O_2-Lsg. + konz. H_2SO_4), einerseits die zur Zersetzung des Peroxyds nöthige Menge $KMnO_4$, andererseits das dabei entwickelte Volum O bestimmt. Aus dem Umstande, dass zwar erstere der Gleichung $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$ entsprach, letzteres jedoch merklich grösser war, als es nach dieser Gleichung hätte sein sollen, hat er geschlossen, dass die untersuchten Präparate thatsächlich neben H_2O_2 auch H_2O_4 enthalten haben. Wird das aus käuflichem H_2O_2 erhaltene Volum O gleich **1** gesetzt, so ergeben die untersuchten anderen Präparate in der oben eingehaltenen Reihenfolge 1,07, 1,17, 1,28, 1,65 Vol. O. Im Falle der Caro'schen Säure wäre die Bildung von H_2O_4 nach: $3H_2O_2 = H_2O_4 + 2H_2O$ zu denken.

Unter Berücksichtigung der älteren Beobachtungen von Thénard und von Berthelot (I, 434) hält Bach die Existenz der Reihe H_2O_2, H_2O_3, H_2O_4 für erwiesen. Armstrong (Proc. Ch. Soc. **16,** 154) hält jedoch den Beweis für die Existenz des H_2O_4 im Caro'schen Reagens nicht für erbracht, weil Bach auf die darin vorhandene Ueberschwefelsäure keine Rücksicht genommen habe. Auch v. Baeyer und Villiger (B. **33,** 2488) sehen die Bildung von H_2O_3 und H_2O_4 für nicht erwiesen an. Sie zeigen, dass das Ausbleiben der Entwickelung von O beim Mischen einer Lsg. von $KMnO_4$ mit wässerigem H_2O_2 bei -16^0 (Thénard, Berthelot) bloss eine Uebersättigungserscheinung sei. Die Beobachtungen von Bach sind ohne Annahme der Existenz von H_2O_4 durch die katalytische Wirkung jenes Manganosulfates auf die Caro-sche Säure zu erklären, welches bei den Versuchen Berthelot's durch Wechselwirkung von neben dieser Säure vorhanden gewesenem H_2O_2 auf $KMnO_4$ und H_2SO_4 entstanden sei. Reine Caro'sche Säure, bereitet aus Kaliumpersulfat und H_2SO_4, lasse eine Lsg. von $KMnO_4$ anfangs ungeändert. Die sich allmählich einstellende Entwickelung von O beruhe theils auf der Hydrolyse der Caro'schen Säure zu H_2SO_4 und H_2O_2, theils auf der Katalyse derselben durch jenes Manganosulfat, zu dessen Bildung das entstandene H_2O_2 Anlass gibt. Vergl. hierzu Ramsay (Proc. Ch. Soc. **17,** 197) und Bach (B. **35,** 158). — In dem explosiven Stoffe, welcher bei der Vakuumdest. von ätherhaltigem H_2O_2 aus dem Wasserbade im Destillationsrückstande verbleibt, vermuthet Brühl (B. **28,** 2847) unter Beziehung auf die oben citirte Untersuchung von Bach ein höher oxydirtes Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_x, entstanden durch die Einwirkung von bei der Dest. ätherischen Wasserstoffsuperoxyds auftretendem Ozon auf H_2O_2.

Atmosphärische Luft.

Physikalische Eigenschaften. a) *Gasförmige Luft.* Wegen der Schwankungen in der Zusammensetzung der atm. Luft hat es keinen Werth, das Gewicht der Volumeinheit genauer als auf 0,05 mg zu bestimmen, wenn nicht gleichzeitig ihre Zusammensetzung festgestellt wird, und die D. eines Gases bezogen auf Luft genauer als auf 0,0001 ihres Werthes festzustellen. Als Vergleichsgas eignet sich für solche Fälle am besten N (Leduc, C. r. **117**, 1072).

Luft dehnt sich unter gew. Drucke um 2—3 % stärker aus, als das Gesetz von Gay-Lussac verlangt. Innerhalb dieser Grenzen war die Abweichung verschieden, je nachdem die Luft des Laboratoriums oder eines Gartens untersucht wurde. Bei Luftproben, welche nach Regen gesammelt wurden, hielt sie sich innerhalb der Versuchsfehlergrenze, 0,1—1,2 %, ebenso bei Luft, welche ihres O durch alkalische Lsg. von Pyrogallol beraubt worden war, ferner bei aus Verbindungen dargestelltem N und O. Längerer Diffusion unterworfene Luft zeigte Abweichungen bis 5,6 % und aus ihrer Lsg. in H_2O ausgetriebene bis 6,6 %. Eine Erklärung dieser Abnormität durch Annahme der Dissociation von Molekülen des atm. N ist denkbar, während der N aus Verbindungen eine nicht leicht dissociirbare Modifikation des N sein könnte (Teudt, O. **26**, 113). — Das aus den Komponenten berechnete Brechungsvermögen der Luft verhält sich zu dem thatsächlich beobachteten wie 0,99653 : 1 (Ramsay und Travers, Proc. R. Soc. **62**, 225). — Elektrisch geladene Körper werden nach Wilson (Proc. R. Soc. **68**, **151**) sowie Elster und Geitel (P. A. [4] **2**, 425) in staubfreier Luft trotz isolirender Träger allmählich entladen, und zwar mit gleich grosser Geschwindigkeit für + und — Ladungen, 110 und 210 Volt Spannung. Die Geschwindigkeit der Entladung ist jedoch angenähert proportional dem Drucke der Luft. Als Ursache der Entladung werden elektrisch geladene Ionen in der Luft angenommen, und da die Entladung für grössere Spannung nicht grösser ist als für kleinere, müssen auch bei letzteren alle Ionen, welche sich in der Zeiteinheit in der Luft bilden, an der Entladung betheiligt sein. Aus dem Spannungsabfall in jeder Stunde, der Kapazität des geladenen Körpers und der Ladung jedes Ions, welche J. J. Thomson mit $6{,}5 \cdot 10^{-10}$ elektrischen Einheiten berechnet hat, ergibt sich, dass in jeder Sekunde in 1 ccm Luft 20 Ionen entstehen. Bei kleinen Drucken ist die Entladung in Luft sehr gering. Das Verhältniss zwischen Potentialabfall in der Stunde und Luftdruck schwankte bei 43 mm bis 743 mm bloss zwischen 0,0038 und 0,0058, wobei die Luft nicht getrocknet war. Die Entladung erfolgte am Tage in einem Eisenbahntunnel mit derselben Geschwindigkeit wie ausserhalb desselben. Daher ist wahrscheinlich die Bildung von Ionen eine Eigenschaft der Luft selbst und nicht die Folge der Einwirkung kosmischer Strahlen irgend welcher Art.

b) *Flüssige und feste Luft.* Um flüss. Luft gegen die Wärme der Umgebung wirksam zu isoliren, verwendet Dewar (Ch. N. **69**, 29) cylindrische, kugelförmige und anders geformte Gefässe aus Glas mit

doppelten Wänden, welche ein Vakuum zwischen sich einschliessen („Vakuummäntel", „Dewargefässe"). In diesen Gefässen siedet die flüss. Luft nicht, sondern verdampft bloss von der Oberfläche aus. Die Menge vergaster Substanz betrug bloss 1/5 derjenigen, welche sich aus denselben Gefässen verflüchtigte, wenn der Raum zwischen der Doppelwand mit Luft erfüllt war. Eine weitere Verringerung der Wärmezufuhr durch Strahlung trat ein, wenn das innere Gefäss versilbert oder (Ch. N. **71,** 192; Royal Inst. 19./1. **1895**) in den Zwischenraum vor dem Evakuiren etwas Hg gebracht wurde, dessen Dampf sich an dem inneren Gefässe als glänzender Spiegel kondensirte, sobald dieses mit flüss. Luft beschickt wurde. Um flüss. Luft völlig vor dem Verdampfen zu schützen, bringt sie Dewar in ein kleineres Vakuummantelgefäss und dieses in flüss. Luft, welche in einem grösseren derartigen Behälter enthalten ist, und gestattet der aus dem grösseren Gefäss verdampfenden Luft einen Ausweg durch ein Glasrohr. Noch wirksamer als selbst die versilberten oder verquecksilberten sind solche Gefässe, deren Mäntel mit poröser Kohle oder gebrannter MgO ausgefüllt und vollkommen evakuirt sind; vergl. Hempel (B. **31,** 2993). In der Folge wurde die Priorität bezüglich der Vakuummantelgefässe von D'Arsonval (C. r. **126,** 1683) in Anspruch genommen. Gegenwärtig werden Dewargefässe von selbst 8—10 L. Inhalt von der Sophienhütte, Bock und Fischer, Ilmenau erzeugt (Deutsche Mechaniker-Z. **1899,** Nr. 21; Pharm.-Z. **44,** 872; Ch. C. **1900,** I, 84).

Dewar (Ch. Z. **19,** 2297; Soc. 19./12. **1894;** Ch. N. **73,** 40) verflüssigt Luft, indem er sie mit einem Drucke von 100—200 Atm. durch eine zwischen zwei konzentrisch gelagerten Vakuummänteln befindliche Metallrohrspirale drückt, welche am unteren Ende eine 1/5 mm weite Oeffnung besitzt; indem sich beim Austritte der Luft ihr Druck erniedrigt, sinkt ihre T., und indem sie mit dieser niedrigeren T. zwischen den Vakuummänteln, die Spirale umspülend, in die Höhe steigt, kühlt sie die komprimirte Luft u. s. w., bis die sich so successive steigernde Temperaturerniedrigung die Verflüssigung herbeiführt (Siemens-Linde's Prinzip). Bei Vorkühlung der komprimirten Luft mit fester CO_2 gelingt die Verflüssigung in 3—4 Minuten. Bei Anwendung eines Druckes von 200 Atm. treten aus der engen Oeffnung in der Minute 1/2—4 Kubikfuss (engl.) Luft aus, von welcher 2—5 % verflüssigt werden. Die flüss. Luft tritt vorerst als Nebel auf, dessen Tröpfchen dadurch vereinigt werden, dass der Luftstrahl gegen die Wand eines kurzen, einseitig offenen Glasrohres gerichtet ist. Je nach stärkerer oder geringerer Kühlung der Luft vor dem Austritte, stärkerem oder geringerem Drucke derselben, engerer oder weiterer Austrittsöffnung erhält man Luft mit dem normalen oder einem höheren O-Gehalte. In dem Apparate sinkt auch ohne Anwendung eines Kühlmittels die T. der Luft in höchstens 10 Minuten auf — 194°. Beschreibung anderer Ausführungsformen der Apparate und Zeichnungen im Originale und Ch. C. **1896,** I, 530. Durch den mit Hülfe derartiger Apparate erzeugten Spray von H wurde Luft in eine harte weisse Masse verwandelt, verschieden von der bis dahin durch Abkühlung mittelst unter verringertem Drucke siedenden O erhaltenen gelatinös-festen Luft. — Linde (B. **32,** 925) reklamirt gegen Ramsay, bezw. gegen Hampson (B. **31,** 3111) die Priorität des Gedankens für sich mit

Hülfe des Thomson-Joule-Effektes zwischen sehr hohen Drucken einen Kreisprozess auszuführen, um so Gase zu verflüssigen und weist nach, dass seine auf diesem Prinzipe beruhende Luftverflüssigungsmaschine bereits 1895 öffentlich vorgeführt wurde, während die von Hampson erst 1896 zum Patente angemeldet wurde. Auf ähnlichen Prinzipien wie der Linde'sche beruht auch der Apparat von Tripler in New-York. Erfahrungen mit Linde's Gegenstromapparat und Versuche mit flüssiger Luft, Müller (Z. angew. Ch. **1899**, 731; vergl. dagegen ibid. 1055).

Bei einem Gehalte an O in %	53,83	64,2	93,6
ist das SG. der flüss. Luft	0,9951	1,029	1,112,

woraus abzuleiten ist für Luft mit 20,9 % O SG. 0,87—0,90. Die Dichte O-reicher Luft sowohl im flüssigen wie gasförmigen Zustande ist höher als die des reinen O, vielleicht infolge ihres Gehaltes an CO_2 und Kr (Ladenburg und Krügel, A. **32,** 46). Bei diesen Bestimmungen wurden gläserne Senkkörper verwendet. Bei Anwendung silberner Senkkörper, deren SG. nach Fizeau mit 0,00005185 angenommen wurde, zeigte siedende Luft

bei einem Gehalte an O	53,7	72,15	94,4 %
das SG.	1,015	1,068	1,133.

Hieraus ergibt sich, dass das SG. der flüssigen Luft sich proportional dem Prozentgehalte an O ändert, dass sich flüssiges N und flüssiges O fast ohne Volumveränderung mischen, und dass sich aus der ermittelten Dichte (d) von flüssiger Luft ihr O-Gehalt (x) nach $d = 0{,}86 + 0{,}00289\,x$ berechnen lässt. Vorstehende Werthe sind um 3 % höher als die von denselben Autoren früher bei Anwendung von Glassenkkörpern gefundenen. Bei den älteren Bestimmungen war als Ausdehnungskoeffizient der gläsernen Senkkörper 0,000024 angenommen worden. Die nachträgliche Bestimmung dieser Konstante bei der T. der flüssigen Luft ergab 0,00003104, für Jenenser Glas 0,00001822. Diese Zahlen vermögen die Differenzen der älteren gegen die neuere Beobachtungsreihe nicht aufzuklären (Ladenburg und Krügel, B. **32,** 1415).

Nach Baly's (P. Mg. **49,** 517) Untersuchung der Dest. von flüssiger Luft und der Zusammensetzung der gasförmigen und flüssigen Phasen bei konstantem Drucke gilt sehr genau die empirische Gleichung $\log r' = 0{,}2097 + 1{,}06737 \log r$, worin r' den 100fachen Werth des O-Prozentgehaltes der Dampf-Phase und r den entsprechenden Werth der flüssigen Phase bei gleicher T. und gleichem Drucke bedeutet. Die von Brown gemachte Annahme, dass bei der Dest. eines Gemisches von zwei Flüssigkeiten r' und r proportional den Dampfdrucken der zwei Komponenten, P_1 und P_2, sei, trifft hier nicht zu; denn nach den im Originale nachzusehenden tabellarisch und graphisch dargestellten Messungen ist $r' : r$ immer grösser als $P_O : P_N$. Bei steigender T. steigt der Quotient $r'/r : P_O/P_N$ von 1,254 bei 80° auf 1,377 bei 90° absoluter T. Vergl. Grusinow (Ж. physik. Th. **32,** 107).

Beim Einleiten von CO_2-Gas in ein mit filtrirter flüssiger Luft theilweise gefülltes Dewar'sches Gefäss fällt es theilweise als Schnee herab, Hg erhärtet sofort, Alkohol erstarrt, ohne sich zu lösen, zu krystallinischen Tropfen ohne scharfe Begrenzung, Ozon wird zu

einem schwarzblauen Oele kondensirt, Acetylen erstarrt krystallinisch und kann in diesem Zustande wie eine Kerze angezündet werden; bei der T. der flüssigen Luft reagirt K nicht auf HCl; der Leidenfrostsche Versuch gestaltet sich beim Aufgiessen von flüssiger Luft auf Wasser zu einem Auf- und Niederwirbeln der hellblauen Lufttropfen (Ladenburg, B. **31,** 1968).

Unfiltrirte flüssige Luft macht eingehängte Nichtleiter, wie Siegellack, Glas, Holz, Gummi und an Kokonfäden hängende Metallstücke negativ elektrisch und nimmt selbst positive Ladung an. Da sie diese Eigenschaft durch Filtriren verliert und durch Anhauchen oder anderweitige Zuführung von Feuchtigkeit wieder annimmt, und da bereits Faraday und Sohncke gezeigt haben, dass Eis bei direkter Reibung alle Stoffe negativ elektrisirt und selbst positiv elektrisch wird, ist anzunehmen, dass die beschriebene Erscheinung bei flüssiger Luft von darin enthaltenem Eise herrührt (Ebert und Hoffmann, Sitzgber. Bayer. Akad. Wiss. **1900,** 107). — 100 ccm flüssiger Luft lösen bei — 200 bis — 210 ^{0} etwa 20 ccm H, Dewar (Proc. Chem. Soc. **1896/7,** Nr. 183, 186). — Brechungsindex der flüssigen Luft μ_D 1,2062 (Liveing und Dewar, Phil. Mag. [5] **36,** 328). Die Absorptionsspektren der flüssigen und festen Luft zeigen keine qualitativen und nur geringe quantitative Unterschiede; Absorptionsspektrum des O in flüssiger Luft im Vergleiche mit dem des reinen flüssigen O, Liveing und Dewar (C. r. **121,** 162).

Flüssige Luft als Hülfsmittel bei chemischen Arbeiten, O. Ruff (B. d. Dtsch. pharm. Ges. **11,** 277).

Zusammensetzung der Luft bezüglich ihrer Hauptbestandtheile.

Nach der Formel von Laplace: P : p = H : K, wo P und p die Drucke des Gases sind, die um die Höhe H in Myriametern von einander entfernt sind, und $K = \frac{1,8400}{D}$, D die Dichte des Gases, berechnet Hinrichs (C. r. **131,** 442) unter der Annahme, dass gegenseitige Beeinflussung der Gase ausgeschlossen ist, die Zusammensetzung der Luft in verschiedenen Höhen dem Volum nach wie folgt:

Höhe in Myriametern	CO_2 %	O_2 %	A %	N_2 %	H_2 %
0	0,03	21,00	1,20	77,75	0,02
3	0,00	13,90	0,28	85,18	0,64
6	0,00	7,52	0,00	75,54	16,94
10	0,00	0,3	0,00	4,6	95,1

Nach Leduc (C. r. **123,** 805) enthält die atm. Luft

	N	O	A
in Gewichten	75,5	23,2	1,3 %,
in Volum	78,6	21,0	0,94 %.

Gehalt an Sauerstoff. Aus $dx + d' (100 - x) = 100$ oder

$$x = \frac{100 (1 - d')}{d - d'},$$

worin d und d′ die Dichten des O und N für Luft = 1, x der Volumprozentgehalt der Luft an O, ergäbe sich unter Annahme der Regnault'schen Werthe für d und d′ 1,10563 und 0,97137, für x 21,342 und für den Gewichtsprozentgehalt an O der Werth 23,58, während Dumas und Boussingault 23,0 fanden. Nach Leduc (C. r. **111,** 262) liegt der Grund der Abweichung in einem Fehler der Dichtebestimmung des N durch Regnault. Führt man den von Leduc für d′ gefundenen Werth 0,972 und 0,973 und die Regnault'sche Zahl für d in die Rechnung ein, so ergibt sich eine bessere, bei Einführung von 0,9722 für d′ eine genaue Uebereinstimmung mit der O-Bestimmung von Dumas und Boussingault. Ein weiterer Fehler des Verfahrens von Dumas und Boussingault besteht in der Beimengung von im Cu occludirt gewesenem H zu dem N. Leduc lässt daher (C. r. **113,** 129) wie Brunner (I, 445) den O durch P absorbiren, misst jedoch nicht die Luft und den N, sondern wägt sie. Nach Berücksichtigung der nöthigen Korrekturen, darunter auch der Volumverminderung der verwendeten Ballons beim Evakuiren, fand Leduc — in Uebereinstimmung mit dem Ergebnisse der Rechnung aus seinen Dichtebestimmungen des N und O — in der Luft 23,244 und 23,203 und als wahrscheinlichsten Werth 23,03 Gewichts-% O. — Wanklyn und Cooper (Ch. N. **62,** 155) ermitteln unter Anlehnung an eine alte Methode von Priestley und Cavendish den O der Luft, indem sie ein gemessenes Volum dieser mit einem gemessenen Volum NO zusammenbringen und die rothen Dämpfe von H_2O aufnehmen lassen. ⅓ der beobachteten Volumverminderung ist das Volum des in der Luft enthalten gewesenen O. — Pötterson und Högland (B. **22,** 3324) bestimmen den O volumetrisch durch Absorption mittelst des Natriumsalzes der hydroschwefligen Säure in einem Apparate, welcher dem von Petterson und Palmquist (I, 452) zur Bestimmung von CO_2 konstruirten ähnlich ist und eine ähnliche Genauigkeit verbürgt. Sie fanden in der Luft Stockholms im Durchschnitte während der Monate Oktober, November und Dezember 20,940 Vol.-% O.

Gehalt an Argon und argonähnlichen Elementen siehe bei Argon und dessen Begleiter.

Gehalt an Kohlendioxyd. Bitter (Z. H. **9,** 1) findet die Methode von Pettenkofer nicht genügend genau wegen Absorption von CO_2 während des Filtrirens des $BaCO_3$ und wegen des Hineingelangens von Exspirationsluft in die Flaschen beim Füllen derselben mit der Versuchsluft mittelst Blasebalges, sein eigenes zur Kontrolle des Pettenkofer'schen angewendetes Verfahren und das von Blochmann (I, 452) nicht genügend einfach. Abgesehen davon verwirft er die Verwendung von $Ba(OH)_2$ und das Zurücktitriren mit Oxalsäure wegen nicht genügender Schärfe des Farbenumschlages und empfiehlt dafür $Sr(OH)_2$ bezw. H_2SO_4, ausserdem Titration in der Absorptionsflasche und Anbringung eines langen Seitenrohres an dem Blasbalge

behufs einwandsfreier Entnahme der Versuchsluft. Das Verfahren von Hesse (Z. B. **13,** 395) ist nur bei Anwendung eines etwa 1 L. fassenden Absorptionsgefässes und auch nur dort anzuwenden, wo es auf absolute Genauigkeit nicht ankommt. Der Apparat von Fossek (I, 452) ist sehr geeignet zur Titerstellung, gibt aber bei der CO_2-Bestimmung nicht zufriedenstellende Resultate wegen der Schwierigkeit, die Luft aus den Kugeln in die Absorptionsgefässe überzutreiben. Lunge und Zeckendorf's Verfahren (I, 452) ergab gegenüber Blochmann's Kontrollmethode eine mittlere Abweichung von 5 % und wird bei CO_2-Gehalten unter 0,5 ‰ unsicher; die Methoden von Wolpert und das abgekürzte Verfahren von Blochmann sind ganz ungenau; beim Apparate von Nienstädt und Ballo (I, 452) vermochte Blochmann eine Entfärbung der beigegebenen rothen Flüss. nicht zu erzielen und die Haltbarkeit der Titrireinrichtung ist problematisch; der Schaffer'sche Luftprüfer (I, 452) ist zur approximativen Schätzung des CO_2-Gehaltes dem Wolpert'schen vorzuziehen; er liefert unter einander stimmende, wenn auch keineswegs genaue Werthe; der Apparat von Schydlowsky (Ch. C. **1889,** I, 457) lässt unterhalb 1,5 ‰ CO_2 im Stiche. Das von Blochmann angegebene vereinfachte Verfahren siehe im Originale und Ch. C. **1890,** II, 794). — Beschreibung des Wolpert'schen Luftprüfers, Trautsch (Naturw. W. **6,** 208). Modifikation des Pettenkofer'schen Verfahrens zur Bestimmung des CO_2 (Gill, J. A. Ch. **6,** 381). — Kratschmer und Wiener (M. **15,** 429) schütteln gemessene Kalilauge von unmittelbar zuvor bestimmtem Titer in kalibrirter Flasche unter Beigabe von Glasperlen und Phenolphtaleïn ½ Stunde lang mit der zu untersuchenden Luft und titriren den Ueberschuss der Lauge in derselben Flasche mit H_2SO_4, von welcher 1 ccm 1 mg CO_2 entspricht. Der Endpunkt bei dieser Titration und bei der vorherigen Ermittelung des Titers der Lauge ist das Verschwinden der Farbe des Phenolphtaleïnkaliums. — Cohen und Appleyard (Ch. N. **70,** 111) schätzen roh den CO_2-Gehalt, indem sie 10 ccm 100fach verd. Kalkwassers nach Zusatz von ⅓ ccm 0,2%iger Phenolphtaleïnlsg. in einer mit der Probeluft gefüllten Flasche von 22 Unzen Inhalt schütteln und die Zeit, welche bis zur Entfärbung verstreicht, beobachten. 3 Minuten entsprechen mehr als 0,07 %, 3 bis 5 Minuten 0,05 bis 0,07 %, mehr als 5 Minuten weniger als 0,05 % CO_2. Henriet (C. r. **123,** 125) ermittelt den CO_2-Gehalt der Luft durch Titration von 2 gleichen Vol. Alkalilauge mit H_2SO_4, von welchen eines das CO_2 aus der zu untersuchenden Luft aufgenommen hat. Der doppelte Unterschied der verbrauchten Säuremengen ist dem CO_2 äquivalent. Indikator: Phenolphtaleïn; Endpunkt der Titration: Entfärbung. Letztere bezeichnet den Ablauf der Reaktion:

$$2K_2CO_3 + H_2SO_4 = 2KHCO_3 + K_2SO_4.$$

Nach Letts und Blake (Soc. 5./11. **1896;** Ch. N. **74,** 287) bedingt die Einwirkung von $Ba(OH)_2$ auf Glas einen beträchtlichen Fehler des Pettenkofer'schen Verfahrens. Er wird durch Paraffinirung der Glasgefässe umgangen. Bei einem Gehalte von 3 Vol. CO_2 auf 10000 Vol. Luft ergibt sich dann ein Fehler von bloss 0,04 Vol. Symons und Stephens (Soc. **69,** 869; Ch. N. **73,** 252) empfehlen behufs Füllung von Gefässen mit Luftproben dieselben durch Wasser-

dampf luftleer zu machen, im Bedarfsfalle die Luft einströmen zu lassen, deren Gewicht durch Wägung und deren Volum mit Hülfe des bekannten Druckes, welcher dem herrschenden Atmosphärendruck gleich zu machen ist, zu berechnen. Der CO_2-Gehalt der Luftproben wird in denselben Gefässen mittelst einer Mischung von Natronlauge und $BaCl_2$, Phenolphtaleïn und Titriren mit Essigsäure bestimmt. Letts und Blake (l. c.) erheben gegen dieses Verfahren den Einwand, dass mit dem Wasserdampf CO_2 in die Gefässe gebracht wird. — Modifikation des Pettenkofer'schen Verfahrens, bei welchem die Aufnahme fremden CO_2 durch das Barytwasser vermieden wird, Lewaschew (Hyg. Rundsch. **7**, 433).

Lévy und Henriet (C. r. **126**, 1651) bestätigen, dass — wie Gautier gefunden — $Ba(OH)_2$ eine grössere Volumverminderung der atmosphärischen Luft bewirken könne wie KOH, zeigen jedoch, dass dieser Unterschied nicht immer bemerkbar sei. Er besteht wohl häufig bei Luft aus dem Zentrum von Paris, hingegen nicht bei Landluft. Luft, welche sich gegen beide Absorptionsmittel verschieden verhält, gibt gleich viel, und zwar mehr wie vorher an dieselben ab, wenn man die in ihr enthaltenen organischen Substanzen durch glühendes CuO verbrennt. Lévy und Henriet schliessen daraus, dass KOH und $Ba(OH)_2$ auf die atmosphärische Luft eine doppelte Wirkung ausüben: sie absorbiren als solches vorhanden gewesenes CO_2 und oxydiren in Gegenwart von O, jedoch mit verschiedener Schnelligkeit, verbrennliche C-Verbindungen zu CO_2. Bestimmungen, welche an der Luft dicht über dem Erdboden gemacht wurden, deuten darauf hin, dass die verbrennlichen Stoffe aus diesem stammen. Sie werden auch durch O_3 verbrannt. Hierdurch erklärt sich das Fehlen von O_3 in der Stadtluft. Vielleicht steht hiermit die in Montsouris gemachte Beobachtung im Zusammenhange, dass das Ozon zu gewissen Tagesstunden plötzlich verschwindet und nachher wieder erscheint.

Walker (Soc. **77**, 1110) hat einen Apparat angegeben, bei welchem der durch Aufnahme fremden CO_2 seitens des Barytwassers bedingte positive Fehler des Pettenkofer'schen Verfahrens vermieden ist. Derselbe arbeitet innerhalb der Grenzen von 1—40 Vol.-‰ auf 0,1 Vol.-‰ genau. Nach dem Walker'schen Verfahren wird nach erfolgter Absorption des CO_2 das Barytwasser unter Luftabschluss in gemessene titrirte HCl filtrirt und deren Ueberschuss durch titrirtes Barytwasser ermittelt.

W. Carleton Williams (B. **30**, 1450) hat das Pettenkofer-sche Verfahren modifizirt, indem er das Barytwasser nach der Absorption des CO_2 in mit KOH gereinigter Luft filtrirte und nur mit gegen $Ba(OH)_2$ widerstandsfähigem Glase in Berührung kommen liess. Seine Untersuchungen ergaben: 10000 Vol. Luft aus einem Garten in der Vorstadt von Sheffield enthielten im Mittel von 142 Bestimmungen 3,266 Vol. CO_2; 7 Bestimmungen bei Nebel lieferten als Mittel 3,94, 135 an nebelfreien Tagen ausgeführte 3,24, 32 bei Schnee 3,58, 110 an schneefreien Tagen 3,24 ‰ CO_2; 22 Bestimmungen im Zentrum von Sheffield ergaben im Mittel 3,9 ‰. Der mittlere CO_2-Gehalt in der Vorstadt Sheffield ist höher als in Paris, Dieppe, Odessa, niedriger als in Gembloux, Dundee und als im Zentrum von Sheffield selbst, dessen Luft sehr reich an CO_2 ist. Nebel und Schnee bewirken ein

deutliches Steigen des CO_2-Gehaltes, Regen lässt ihn unverändert. Der CO_2-Gehalt erreichte sein Maximum bei SO.- und O.-Wind, sein Minimum bei W.- und NO.-Wind, sein Maximum im Jänner, sein Minimum im April, vermindert sich bei steigender T., vermehrt sich bei sehr hohem und bei sehr niedrigem Barometerstande.

Petermann und Graftian (Mémoires couronnés et autres Mem. publié par l'Acad. royale de Belgique **47**) fanden von CO_2 in Landluft bei Gembloux, Mittel von täglichen durch 2 Jahre vorgenommenen Bestimmungen, 2,944 Vol. in 10000 Vol. Luft bei 0° und 760 mm, hingegen in 10000 Vol. Stadtluft (von Gembloux) 3,70 im Mittel. 93% der Bestimmungen zeigten Abweichungen bis zu 10%. Die Windrichtung war ohne Einfluss auf die Menge CO_2, insbesondere war zwischen Land- und Seewinden kein Unterschied wahrzunehmen, und die CO_2-Menge zeigte sich auch unabhängig vom Regen, dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft, den gewöhnlichen Schwankungen der T. und des Luftdruckes und dem Wechsel der Jahreszeiten. Hingegen bewirken ausserordentliche barometrische Depressionen eine Erhöhung der Menge des CO_2, wahrscheinlich indem sie den Uebertritt desselben aus der Bodenluft in die Atmosphäre fördern. Besonders gross wird die Zunahme des CO_2, wenn starke barometrische Depressionen von Seewinden begleitet sind, welche jenes CO_2 dem Kontinente zuführen, welches infolge der durch den verminderten Druck erhöhten Dissociation der Bikarbonate des Meerwassers in grösserer Menge aus dem Meere aufsteigt. Nebel und Schnee vermehren die Menge des CO_2, indem sie die Diffusion desselben aus den unteren in die oberen Luftschichten verhindern. In demselben Sinne und wahrscheinlich aus demselben Grunde wirkt starke T.-Erniedrigung, — 5° bis — 10°, während T.-Erhöhung, + 25° bis + 30°, den entgegengesetzten Einfluss zeigt. Zwischen — 5° und + 25° ist die CO_2-Menge unabhängig von der T. Zu den CO_2-Bestimmungen wurde die Pettenkofer'sche Methode verwendet.

Aus etwa 1700 vergleichenden CO_2-Bestimmungen, welche Puchner (Forsch. auf d. G. d. Agrikulturphys. **15**, 296; Biederm. C. f. Agrikulturch. **22**, 433) ausgeführt hat, 1. in der Stadt (München), theils auf einem Thurme, theils am Fusse desselben, 2. in der Vorstadt, 3. ausserhalb der Stadt auf einer allseits freien Fläche, 4. im Walde in einer Schonung (Sträucher und 8 m hohe Birken), 5. auf einer in einen rasch fliessenden Arm der Isar hineinragenden Landspitze unweit München, 6. am Ufer eines Teiches im Parke zu Nymphenburg, zieht er nachstehende Schlüsse: Die Luft über und in der Stadt war bei Tag und Nacht während der kalten Jahreszeit beträchtlich reicher an CO_2 als während der warmen. Hierbei macht sich deutlich der Einfluss des CO_2-Gehaltes der Rauchgase geltend. Die Waldluft wurde im Allgemeinen CO_2-reicher gefunden als die Luft des Freilandes. Hier wie dort zeigte der CO_2-Gehalt der Luft aus einer Höhe von 1 cm, 2 m und 10 m über dem Boden fortwährende beträchtliche und unregelmässige Schwankungen. Auch der CO_2-Gehalt der Luft über fliessendem und stehendem Wasser wurde je nach den Umständen schwankend gefunden. Puchner weist darauf hin, dass seine Bestimmungen Werthe von 2,0 bis 5,5 Volumtheile CO_2 in 10000 Volumtheilen Luft ergeben, im Mittel 3,67 Volumtheile, dass somit die

Schwankungen ums Mittel bei Weitem grösser sind, als man sie gewöhnlich annimmt.

Eine Gegenüberstellung der bekannten CO_2 produzirenden und konsumirenden Vorgänge auf der Erde führt Högbom (Jahrb. f. Miner. **1897**, I, 43) zum Schlusse, dass der CO_2-Gehalt der Atmosphäre während verschiedener geologischer Perioden Schwankungen unterworfen war.

Gravimetrische Bestimmung der *Luftfeuchtigkeit* durch Aspiration über gewogenen H_2SO_4-Bimsstein, der CO_2 durch Aspiration über Natronkalk, Pembrey (P. Mg. [5] **29**, 300).

Herstammung des *Wasserstoffsuperoxyds* in der atmosphärischen Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen, A. Bach (B. **27**, 340; siehe H_2O_2). — Nachweis von H_2O_2 in der atmosphärischen Luft und in den Niederschlägen (Schöne, Fr. **33**, 137; vergl. H_2O_2).

Ozon in der atmosphärischen Luft, siehe bei Ozon, S. 123 u. 157.

Gehalt an brennbaren Gasen organischer Substanz, Russ-, S-Verbindungen u. dergl. Die Luft auf dem Meere oder andere reine Luft enthält fast konstant 1,5 Vol.-‰ an H und wechselnde Mengen verbrennlicher gasförmiger C-Verbindungen. 100 L. von CO_2 befreite Seeluft lieferte nach Ueberleiten über glühendes CuO bloss 0,1 mg CO_2, sehr wenig auch die Luft auf hohen Bergen, relativ viel die Stadtluft (Gautier, C. r. **127**, 693). Zur Bestimmung der brennbaren C und H enthaltenden Gase in der atmosphärischen Luft hat A. Gautier (C. r. **130**, 1677; **131**, 13; **131**, 86; **131**, 535; angewandte Apparate: Bl. [3] **23**, 141, 884; [3] **25**, 231; C. r. **130**, 628) die Luft sorgfältigst durch KOH, $Ba(OH)_2$, Natronkalk, P_2O_5 von CO_2 und H_2O befreit, über eine 30 cm, bei einzelnen Versuchen über eine bis 1,5 m lange Schichte glühenden CuO geleitet und das entstandene CO_2 und H_2O gewogen. Die Versuche mit den längeren CuO-Porzellanröhren ergaben, dass bei Anwendung der 30 cm langen CuO-Schichten die Verbrennung noch nicht vollständig war und dienten zur Berechnung von Korrekturen der auf die letztere Art erhaltenen Werthe. 100 L. Luft (red. auf 0^0 und 760 mm) in einer Höhe von 3,5 m über dem Boulevard Saint-Germain zu Paris enthielten im Mittel von 21 Versuchen 1,69 mg H und 5,80 mg C, entsprechend dem atomistischen Gewichtsverhältnisse $C : H = 3{,}49 : 1$ oder, korr. für vollständige Verbrennung, 2,94 : 1. Die Luft aus den 187 m hoch gelegenen Wäldern von Lainville, 70 km weit von Paris, in einer Waldlichtung 1,8 m über dem Erdboden und 20 m weit von der Hütte entnommen, ergab als Mittel von 3 Versuchen in 100 L. (red. auf 0^0 und 760 mm) 1,54 mg H und 3,4 mg C entsprechend dem Gewichtsverhältnisse, $C : H = 2{,}2 : 1$, falls eine 30 cm lange, 1,8 : 1, falls eine 70—80 cm lange Schichte CuO angewendet wurde. Die Luft auf dem Berge Canigou in den Pyrenäen, 2400 m über dem Meere, an einem freien, felsigen, dem Winde ausgesetzten Platze, 2 m über dem Boden und 30 m weit von der Hütte entnommen, ergab bei 30 cm langer CuO-Schichte als Mittel von 3 Versuchen in 100 L. (red. auf 0^0 und 760 mm) 1,97 mg H und 0,66 mg C. Seeluft, untersucht auf einem Leuchtthurme, enthielt in 100 L. (red. auf 0^0 und 760 mm) 1,21 mg H und keinen C. Hieraus berechnet schliesslich

Gautier, dass in 100 L. Pariser Luft 19,5 ccm freier H, 12,1 ccm CH_4, 1,7 ccm kohlenstoffreicherer Gase (Benzol und Aehnliche), 0,2 ccm CO, Spuren von Kohlenwasserstoffen, C_nH_{2n}, enthalten seien. In der Waldluft und noch mehr in der Bergluft treten die Kohlenwasserstoffe, vorwiegend aus Methan bestehend, gegenüber dem freien H zurück, und in der Seeluft fehlen sie vollständig, während freier H auch in dieser vorhanden ist.

Philips (J. Am. Ch. Soc. Oktober **1895**, 801) gelang es nicht, durch das von ihm als Reagens für H angegebene wasserfreie Palladiumchlorür (HCl-Bildung) H in der Atmosphäre, selbst in einer Höhe von 7000 Fuss, nachzuweisen. — Nach einem von Dewar angegebenen Verfahren (Proc. Ch. Soc. **1896/7**, Nr. 183, 186; Pharm. J. Transact. [4] 9./4. **1898**, Nr. 1450, 353) lassen sich sehr kleine Mengen schwerer kondensirbarer und in flüssiger Luft wenig löslicher Gase durch Verflüssigung der Luft in dem unkondensirten Gasreste nachweisen, so H bis zu einem Gehalte von 0,1 Vol.-% der Luft. — Clowes (Ch. N. **74**, 188) verwendet zur annähernden Bestimmung des CO in der Luft seine zur Anzeige des Grubengases konstruirte Wasserstoff-Sicherheitslampe (Ch. N. **65**, 193). Die Lampe wird brennend in einen Kasten mit Glasfenster gebracht, durch welchen die zu prüfende Luft gedrückt wird. Bei einem Gehalte von 0,25 % CO entsteht an der 0,4 Zoll hohen H-Flamme ein bläulicher 0,5 Zoll hoher Saum. Mit der Höhe des CO-Gehaltes wächst die Höhe des Saumes. Indess lässt sich auf diese Weise CO von anderen brennbaren C-haltigen Gasen nicht unterscheiden. — In Abwesenheit von Aethylen und Acetylen bestimmt in genauer Weise Gautier (C. r. **126**, 931) CO in Luft durch die Menge CO_2 bezw. J, welche während des Durchsaugens der Luft durch eine Lsg. von J_2O_5 entsteht, nach: $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + J_2$. Die Gegenwart gesättigter Kohlenwasserstoffe stört diese Art der Bestimmung nicht. — Potrin und Drouin (C. r. **126**, 938) finden annähernd den CO-Gehalt aus der Menge des Pd, welches beim Durchsaugen der Luft durch eine Lsg. von $PdCl_2$ niedergeschlagen wurde und das Pd mittelst eines kolorimetrischen Verfahrens. — Nach denselben ist das CO in der Luft grosser Städte nur in der Nähe seines Entstehungsortes nachweisbar, weil es sich in Berührung mit dem O der Luft schon bei gewöhnlicher T. zu CO_2 oxydirt, und zwar um so leichter, je weniger CO_2 in der Luft zugegen. — Die riechenden Beimengungen der Luft werden nach Gérardin (C. r. **132**, 157) theilweise von wasserfreiem $CaCl_2$ und von H_2SO_4 aufgenommen und von ersterem beim Schmelzen, von letzterer bei Behandlung mit Phosphaten abgegeben. Ein sehr gutes Absorptionsmittel für diese Stoffe ist die Erde.

Nékam (A. H. **11**, 396) hält Uffelmann's Verfahren der Bestimmung organischer Substanz in der Luft — Aspiriren durch eine Lsg. von $KMnO_4$ u. s. w. — für unzulänglich, theils wegen der Selbstzersetzung des Oxydationsmittels, theils weil es nicht alle organische Substanz oxydirt und weil somit die Menge des zersetzten $KMnO_4$ nicht proportional ist dem Volum der aspirirten Luft. Diese Einwände dürften zum Theil wohl auch für das Verfahren von Archarow (A. H. **13**, 229) gelten, nach welchem abgemessene Luftmengen in sehr feinen Blasen bei 43° durch 3 Epronvellen von 1 cm Durchmesser

aspirirt werden, welche je 10 ccm einer mit H_2SO_4 angesäuerten Lsg. von 0,395 $KMnO_4$ in 500 ccm enthalten. Trotz aller Vorsichtsmaassregeln, welche Archarow angibt, gestattet sein Verfahren bloss Unterschiede im Gehalte der Luft an organischer Substanz zu erkennen, welche mehr betragen wie 25 %.

Bestimmung der Russmenge in der Luft durch ein kombinirtes gravimetrisches und mikroskopisches Verfahren, Heim (A. H. **27**, 365).

Tragbarer Apparat für hygienische Luftanalysen, Bleier (Z. Hyg. **27**, 111).

Oates (Soc. 15./11. 94; Ch. N. **70**, 280) gelang es nicht, durch H_2O_2, $KMnO_4$ oder J sämmtliche S-Verbindungen der atmosphärischen Luft zu oxydiren und zu absorbiren. Sämmtliche bis dahin veröffentlichte Bestimmungen des S in der Luft der Städte scheinen ihm zu kleine Werthe ergeben zu haben.

Zur Bestimmung des H_2S in der Luft hat Lehmann (A. H. **30**, 262) zwei Methoden angegeben: 1. 8 L. Luft werden innerhalb 40 Minuten durch 10 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung gesaugt, das durch den Luftstrom übergerissene J durch 10 ccm $^1/_{100}$ n-Natriumthiosulfatlösung zurückgehalten und die im Ganzen verbrauchte Jodmenge durch Titration ermittelt; 2. 8 L. Luft werden innerhalb 40 Minuten durch eine 30 cm lange und 12 mm weite Glasröhre über einen mit Bleinitratlösung getränkten Filtrirpapierstreifen von 5 cm Länge und 2 cm Breite gesaugt und der Gehalt an H_2S nach der zu beobachtenden Färbung des Papiers geschätzt: blassgelblichbraun — 1,4 bis 2 Vol. H_2S auf 1000000 Vol. Luft, kräftigbraun — 3 Milliontel, dunkelbraun — 5 Milliontel, schwarzbraun — 8 Milliontel und mehr Vol.

Staub- und Keimgehalt. Zur Bestimmung des *Staubes* in der Luft drückt K. Arens (A. H. **21**, 325) 200 L. derselben mittelst einer blasbalgähnlichen Vorrichtung von bekannter Kapazität durch ein trocken gewogenes Baumwollfilter und wägt nach Trocknen über konz. H_2SO_4 wieder. Er fand in 1 cbm Luft in:

	mg Staub		mg Staub
Wohnzimmer	—	Eisengiesserei in Ruhe	1,5
Laboratorium	1,4	„ , wenige Arbeiter	12
Schulzimmer	10	„ in Arbeit, nach Befeuchten des Formsandes	8
Rosshaarspinnerei	17 u. 15	Schnupftabakfabrik	72
Sägewerk	7,0	„ vor dem Mahlen	16
Kunstwollfabrik	20,0	Cementfabrik in Arbeit	224
Mahlmühle	22 u. 28	„ in Ruhe	130
Eisengiesserei, 15—20 Arbeiter	28		

Cohen (I. S. I. **16**, 411) bestimmt die Menge des Staubes in der Luft, indem er dieselbe durch ein mit Baumwolle gefülltes Glasrohr saugt, trocknet und wägt. Die Gewichtsdifferenz gegen ein gleich behandeltes, gleich schweres, nicht benutztes Rohr gibt die Menge Staub im aspirirten Luftvolum an. 100 Kubikfuss Luft aus dem Zentrum von Leeds enthielten 1,2 mg schwarzen, vorwiegend aus Russ bestehenden Staub. — Die Luft auf hoher See in einiger Entfernung vom Lande ist keimfrei (E. B. Fischer, Z. Hyg. **17**, 184).

Nach Minervini (Z. H. **35**, 165) enthält die Luft inmitten des atlantischen Ozeans nur eine relativ geringe Zahl von Keimen oder

gar keine, und ist in ersterem Falle die Vielfältigkeit der Flora eine geringere als in der Luft des Festlandes. Die Pilze übertrafen an Zahl die Bakterien, und von den letzteren wurden niemals pathogene Arten beobachtet. Der Luftkeimgehalt wechselte je nach den Vorgängen in der Atmosphäre und wurde unmittelbar nach dem Regen geringer. Auch das Regenwasser war relativ keimarm und überwogen auch darin die Pilze.

Die Luft von Wohn- und Arbeitsräumen und von Fabrikstädten. Nach Babucke (Z. H. **32,** 33) stieg der CO_2-Gehalt der Luft in einem Raume von 12 cbm durch Beheizung mit einem Petroleumofen auf 12‰, wobei sich das Maximum des CO_2 in den oberen Luftschichten vorfand. — Nach v. Bibra (A. H. **15,** 216) sind als Verunreinigungen der Luft, in welcher mittelst Leuchtgas und ähnlicher Beleuchtungsmaterialien beleuchtet wird, N_2O_3 und NO_2 in Betracht zu ziehen; 1 L. Leuchtgas erzeugte beim Verbrennen 0,068—0,245 mg N_2O_3, wahrscheinlich aber eine etwa doppelt so grosse Menge von Stickoxyden. — Defren (Technology Quarterly and Proc. of Soc. of Arts **9,** 238) hat im dest. Wasser, welches er in gut ventilirten Schulräumen stehen liess, salpetrige Säure nachgewiesen in einer Menge, welche annähernd proportional war der Expositionsdauer. Er lässt es vorerst dahingestellt sein, ob die salpetrige Säure in der Luft dieser Räume theilweise oder ganz von den brennenden Gasflammen herrühre und inwieweit die Athmung bei deren Bildung betheiligt sei.

In 1000000 cbm Luft in der Fabrikstadt Cleveland hat Mabery (Am. **17,** 105) ermittelt in g: Russ 1,538—39,906, H_2SO_4 16142 bis 63289, freies NH_3 302,5—1373,20, Albuminoid-NH_3 97,65—557,50, HNO_2 0—152,8, HNO_3 54—1063, und im Frühjahre 1889 enthielt an diesem Orte 1 L. Schneewasser 0,0418—0,1113 g Russ, 0,0063 bis 0,0212 g H_2SO_4 und 0,000003—0,00012 g NH_3. Im Russ fanden sich 1,91—3,17 % H_2SO_4. Dabei war die Luft Clevelands anscheinend nicht schlechter als die anderer grosser Fabrikstädte.

Hilger und v. Raumer finden (V. d. bayr. Vertr. d. angew. Ch. **1891,** 18./7.; Ch. Z. **15,** 1055) durch Aspiration über Blattgold in 1 cbm Luft des Belegsaales einer Spiegelfabrik 0,28 mg Hg, während Renk in der Luft dicht über einer Hg-Fläche 2 mg Hg gefunden hatte. Hilger und v. Raumer erachten die von einem Arbeiter eingeathmete Menge Hg — 0,9 mg während eines 8stündigen Arbeitstages, 250 mg während eines Jahres — als kaum schädlich. Im nicht gelüfteten Lagerraume der Spiegel fanden sich 0,6 mg, dicht an den Belegtischen 0,95 mg Hg in 1 cbm Luft. Später (Forschungsber. ü. Lebensm. **1,** 32) fanden sie in derselben Fabrik in 1 cbm der Luft des Belegraumes 0,39 mg Hg-Dampf, demnach pro Arbeiter und Jahr 0,360 g, immerhin noch eine verschwindend kleine Menge. Das staubförmig verschleuderte Hg wurde durch Auffangen in flachen mit HNO_3 gefüllten Schalen bestimmt. Es fanden sich in Mundhöhe an den Belegtischen auf den Tag und 1 qm 0,0990 g, an dem Tische hinter den Belegtischen 0,0240 g, an der Saaldecke 0,0225 g Hg-Staub.

Eine brennende Kerze erlischt in Luft, wenn sie 16,5 Vol.-% O enthält, eine Gasflamme bei 11,3 % O; die vom Menschen ausgeathmete Luft enthält 3,7 % CO_2, 15,9 % O, 80,4 % N; die untere Grenze der

Athembarkeit ist ein Gehalt von 10 %; daher kann wohl das Erlöschen einer Gasflamme, hingegen nicht das einer Kerze als Kriterium der Irrespirabilität der Luft angesehen werden (Clowes, Ch. N. **72,** 177).

CO_2 in der Luft von Schulräumen und die Ventilationswirkung der Siemens'schen Gasreflektoröfen (Alexander Katz, Centr.-Bl. f. Nahrungs- u. Genussmittel-Ch. **2,** 198; Z. f. öff. Ch. **3,** 132).

Auf Grund von Versuchen Budde's (Z. H. **12,** 227) ist man nicht berechtigt, den Ventilationseffekt nach der in einem gewissen Zeitraume durchgeströmten Luftmenge zu beurtheilen. Es muss darauf gesehen werden, dass die eintretende Luft sich in dem zu ventilirenden Raume so vollständig wie möglich ausbreitet, so dass sie in der grösstmöglichen Ausdehnung den Bewohnern zu Gute kommt und deren gasförmige Emanationen durch den Abzugskanal entfernt. Zu diesem Behufe muss die Einströmung von unten her durch Anwendung impermeabler Fussböden verhindert werden. Zum mindesten sorge man für ein reines und desinfizirtes Zwischendeckenmaterial, und dass der Unterdruck in dem ventilirten Raume, welcher Einsaugen von Luft durch das Zwischendeckenmaterial verursachen könnte, möglichst gering sei.

Zur Regeneration von durch Athmung verdorbener Luft lassen Degrez und Balthazard (C. r. **131,** 429) innerhalb des betreffenden Raumes mittelst eines geeigneten Apparates kontinuirlich Na_2O_2 in H_2O fallen und sorgen gleichzeitig für gute Mischung und genügende Kühlung der Luft. Vergl. Jaubert, C. r. **131,** 715.

Zeisel.

Argon und seine Begleiter.

(Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon.)

Geschichtliches. Die Geschichte dieser Gruppe von gasförmigen Elementen, welche sich sämmtlich durch die fast gänzliche Unfähigkeit auszeichnen, unter den sonst allgemein wirksamen Umständen mit anderen Grundstoffen Verbindungen einzugehen oder sich an chemischen Reaktionen zu betheiligen, beginnt mit der Entdeckung des Argons als bisher übersehenen Bestandtheil der atm. Luft durch Rayleigh und Ramsay 1894.

Bereits 1892 hatte Lord Rayleigh (Nature **46**, 512) festgestellt, dass der aus der atm. Luft durch Ueberleiten über glühendes Cu isolirte N etwa um $^1/_{1000}$ schwerer sei als der nach Lupton durch Einwirkung von glühendem Cu auf ein Gemenge von Luft und NH_3 gewonnene und (Ch. N. **67**, 183, 198) 0,5 % schwerer als der durch Verbrennung von reinem NH_3 erhaltene N. Durch fortgesetzte Untersuchungen fand Rayleigh (Ch. N. **69**, 231; **71**, 51; Rayleigh und Ramsay, Proc. R. Soc. **57**, 265; O. **16**, 344; Phil. Trans. **186** (1895) 185) mittelst sehr exakter Methoden das Gewicht von 1 L. atm. N unter Normalbedingungen wenig abweichend vom Durchschnitte 1,2572 g, gleichgültig, ob zu seiner Isolirung Cu, Fe oder $Fe(OH)_2$ gedient hatte, hingegen das Litergewicht von N aus N_2O, NO, N_2O_3, NH_3, Harnstoff, um wenige Einheiten der dritten Dezimale abweichend vom Mittelwerthe 1,2505. Der Unterschied zwischen beiden Werthen war zwar nicht sehr gross, lag jedoch bestimmt ausserhalb der Versuchsfehlergrenzen und es stand vollkommen fest, dass der atm. N konstant schwerer sei wie der aus Verbindungen entbundene N.

Von den für die Erklärung dieses Befundes in Betracht kommenden Möglichkeiten: 1. der N aus Verbindungen enthält ein bekanntes leichteres Gas, etwa H, NH_3, H_2O-Dampf oder der N der atm. Luft ein bekanntes schwereres, etwa O; 2. die Mol. des N aus Verbindungen sind — vom status nascens her — theilweise zu einzelnen Atomen dissociirt; 3. der atm. N enthält neben einer überwiegenden Zahl von Mol. N_2 auch Mol. mit mehr als zwei Atomen N; 4. der atm. N enthält ein bisher übersehenes inertes Gas von höherem SG., oder deren mehrere, von welchen mindestens eines schwerer als N, erschien die erste durch die Art der Isolirung und Reinigung der untersuchten

N-Proben von vornherein gänzlich ausgeschlossen. Es wurde jedoch noch besonders festgestellt, dass atm. N, mit einer kleinen Menge H versetzt und dieser wieder durch CuO beraubt, im trockenen Zustande keine Aenderung der D. zeigte. Die zweite und dritte Möglichkeit hatten wenig Wahrscheinlichkeit für sich, weil einerseits „chemischer“ N, während achtmonatlicher Aufbewahrung, andererseits sowohl atm., als auch chemischer N bei langandauernder Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen ihr ursprüngliches Volum unverändert beibehielten. Nichtsdestoweniger wurde die Ansicht, dass die Abweichung in den Dichten beider Stickstoffarten durch die Gegenwart von N_3 im atm. N hervorgerufen sei, hauptsächlich von B. Brauner hartnäckig verfochten, ohne dass er mit seiner Ansicht durchzudringen vermochte. Die nunmehr übrig bleibende vierte Möglichkeit wurde durch die nachfolgenden Untersuchungen, zu welchen sich Rayleigh nun mit Ramsay vereinigte, zur Gewissheit erhoben.

Die bis dahin unbekannte Beimengung des N der Atm. liess sich von diesem durch ihre Unfähigkeit trennen, unter der Einwirkung der elektrischen Funkenentladungen mit O in Verbindung zu treten, wie dies der N bekanntermaassen thut, und — nach einem von Ramsay vorgeschlagenen Verfahren — durch die Passivität gegen glühendes Mg, welches sich mit N leicht zu einem Nitrid vereinigt (Rayleigh und Ramsay, Ch. N. **70**, 87). In der Folge hat es sich nun herausgestellt, dass das neu entdeckte Gas nicht einheitlich sei. Neben dem weit überwiegenden Hauptbestandtheil desselben, dem Argon (Symbol A), sind darin, allerdings in relativ sehr kleinen Mengen, die Stoffe Helium (He), Neon (Ne), Krypton (Kr) und Xenon (X) vorgefunden worden. Von diesen war der erstgenannte, das He, nicht mehr ganz unbekannt. Die siderische Existenz eines besonderen Stoffes mit einer vermeintlich keinem irdischen Stoffe zukommenden, in nächster Nähe der beiden Na-Linien liegenden Spektrallinie (D_3) der Wellenlänge 5876 war 1869 von Lockyer und Frankland aus der Beobachtung des Spektrums der Sonnenchromosphäre und deren Protuberanzen erschlossen worden. Anfänglich hatte Lockyer die 1868 von ihm entdeckte Linie als dem H zugehörig angesehen und angenommen, dass sie bloss unter Bedingungen aufträte, welche auf der Erde nicht herstellbar seien. Die Messung der Linien im Spektrum der Protuberanzen ergab jedoch, dass D_3 an den kleinen auf dem Doppler'schen Prinzipe beruhenden Verschiebungen der dem H zugehörigen Linien nicht Theil nehme. Man schrieb sie nun einem bloss auf der Sonne vorkommenden Elemente zu, welches Lockyer und Frankland als Helium bezeichneten. Die Heliumlinie D_3 wurde auch im Spektrum einiger Fixsterne wahrgenommen. Das erste Anzeichen irdischen Vorkommens des He verdanken wir einer Beobachtnng Palmieri's (Rendic. Acc. di Napoli **20**, 233), welcher bei der spektroskopischen Untersuchung eines lavaähnlichen Auswürflings des Vesuvs einer Linie begegnete, deren Wellenlänge der von D_3 bis auf 1 AE. nahekam. Eine von Palmieri in Aussicht gestellte zweite Mittheilung hierüber ist ausgeblieben und bis auf Ramsay sonst Niemand auf das irdische Helium zurückgekommen.

Als Ramsay im März 1895 (Ch. N. **71**, 151) das aus Cleveït $(UO_6)_2$ (U, Th, Pb_2), durch Erh. mit verd. H_2SO_4 erhältliche Gas, welches nach Hillebrand (Bull. U. S. Geological Survey **78**, 43)

aus N bestehen sollte, der Einwirkung des Funkenstromes bei Gegenwart von O und Kalilauge unterwarf, trat nur geringe Kontraktion ein, und nach Wegnahme des O erhielt er einen ansehnlichen Gasrückstand, welcher neben charakteristischen Linien des A eine helle Linie der Wellenlänge 5874,9 (Crookes, Ch. N. **71,** 151) aufwies — die Linie D_3 des Sonnenchromosphären-Spektrums. Damit war erwiesen, dass das Cleveïtgas neben N und A Helium enthalte und zwar, wie ein eingehenderes Studium des Gases ergab, letzteres in weit überwiegender Menge. In rascher Folge wurde die Gegenwart des He in einer Anzahl von Mineralien, welche theils U, theils Y und Th enthalten, ferner in Mineralwässern, und endlich auch in der irdischen Atmosphäre (Kayser, Ch. N. **72,** 89; Ch. Z. **19,** 1549) festgestellt. Hierbei bleibe es vorläufig unerörtert, ob alles das, was als He angesprochen wurde, weil es im Spektrum neben D_3 andere bekannten Elementen zugehörige Linien nicht aufwies, auch wirklich einheitlich war. Es soll an entsprechender Stelle dargelegt werden, welche spektrale Erscheinungen einen Zweifel an der Einheitlichkeit des „Heliums" rechtfertigen.

Der Entdeckung des He folgt 1898, nachdem inzwischen die Technik der Verflüssigung schwer coërcibler Gase genügend weit vorgeschritten war, die des Ne, Kr und X durch Ramsay und Travers (Ch. N. **78,** 154; O. **26,** 564; Proc. R. Soc. **67,** 329) mittelst einer Art von fraktionirter Dest. des verflüssigten Roh-Argons, bezw. flüssiger atm. Luft und gleichzeitig mittelst desselben Verfahrens die Isolirung des bis dahin bloss spektroskopisch nachgewiesenen atm. He. Als das flüchtigste Element erwies sich hierbei das He. Ihm folgen in der Flüchtigkeit der Reihe nach Ne, A, Kr und X. Vorübergehend hatte es den Anschein, als ob diese Trennung des A und seiner Begleiter zur Entdeckung eines sechsten Elementes dieser Familie führen sollte, des Metargons (Ramsay und Travers, Ch. N. **78,** 154; O. **26,** 564). Indess zeigte es sich bald (Schuster, Nature **58,** 119, 296; Ramsay und Travers, Proc. R. Soc. **67,** 529; O. **38,** 641), dass das vermeintlich neue Element Metargon nichts anderes war als A, welches sein besonderes Spektrum einer beigemengten Kohlenstoffverbindung verdankte.

Die überraschende Entdeckung des A und seiner Trabanten hat eine von Rayleigh und Ramsay aufgedeckte, bis auf Cavendish zurückreichende Vorgeschichte.

Zur Entscheidung der Frage, „ob eine gegebene Menge phlogistisirter Luft aus der Atmosphäre (N) vollständig in salpeterige Säure umgewandelt werden könne, oder ein Rückstand anderer Natur hinterbliebe, der diese Umwandlung nicht mitmache", hat dieser ausgezeichnete Experimentator und Beobachter den elektrischen Funken auf eine Mischung von dephlogistisirter (O) und gewöhnlicher Luft unter zeitweiligem neuem Zusatze von ersterer so lange bei Gegenwart von Alkali einwirken lassen, als sich eine Volumverminderung zeigte, und so einen Gasrest erhalten, welcher, der gleichen Behandlung unterworfen, nichts durch Alkali Absorbirbares lieferte. Nach Wegnahme der darin noch vorhandenen dephlogistisirten Luft (O) durch Schwefelleber „blieb nur ein kleiner Theil der Luft zurück, der sicher nicht mehr als $^1/_{120}$ von der in die Röhre gebrachten phlogistisirten Luft

betrug; ist nun ein Theil der phlogistisirten Luft unserer Atmosphäre verschieden von der übrigen und nicht in salpeterige Säure zurückzuverwandeln, so können wir mit Sicherheit schliessen, dass dieser Theil nicht mehr als $^1/_{120}$ des Ganzen betragen kann."

Es unterliegt heute keinem Zweifel, dass Cavendish in diesem Rückstande nichts anderes in Händen hatte als das (rohe) A, mit den dieses in geringer Menge begleitenden neuen Elementen, und selbst die von Cavendish angegebene Menge dieses Residuums stimmt in guter Annäherung mit dem jetzt bekannten „Argongehalte" der atm. Luft überein. In der von Rayleigh zur Isolirung des Argons benutzten Funkenmethode ist in vervollkommneter Gestalt das geschilderte Verfahren von Cavendish wieder erstanden. Dass Cavendish seine Beobachtung nicht weiter geführt hat, lag an der Beschränktheit seiner Mittel und an dem allgemeinen Zustande der Chemie zu seiner Zeit. Vergl. bezüglich der Geschichte des Argons und der ihm nahestehenden Elemente auch Mugdan, Argon und Helium (in Ch. V. I, Stuttgart 1896), welches Werk hier mitbenützt wurde.

In Nachfolgendem werden die Elemente der Argon-Familie nicht in der Reihenfolge ihrer Entdeckung, sondern in der ihrer AG. behandelt.

Helium.

i. AG. 4; d. AG. 4; MG = AG.

Vorkommen. *Ausserhalb der Erde.* Wurde ausser in den höheren Schichten der Sonnenchromosphäre und ihren Protuberanzen spektroskopisch auch auf einigen Fixsternen beobachtet. Im Gegensatz zu seinem spärlichen Vorkommen auf der Erde, scheint He auf der Sonne in gewaltigen Massen zu existiren (Mugdan, l. c.).

Auf der Erde. In einem lavaähnlichen Auswürfling des Vesuvs (?), Palmieri (Rendic. Ac. Napoli **20,** 233). — Aus 3,662 g einer Cleveïtprobe erhielt Ramsay (C. r. **120,** 660; Proc. R. Soc. **58,** 81) 26 ccm Roh-Helium, welches von anderen Elementen, auch von N, nur wenig enthielt und nach Entfernung des N die D. 2,205 für H = 1 zeigte. 2,5 g Uraninit lieferten 37,5 ccm Gas, welches neben vorwiegendem He und wenig A 10 % N enthielt. Auf Grund der eingehenderen spektroskopischen und chemischen Untersuchung des Uraninitgases hatte Hillebrand dessen N-Gehalt richtig festgestellt, aber fälschlich angenommen, dass es ausschliesslich aus N bestehe, und diesen Schluss dann auf das weniger eingehend studirte Cleveïtgas übertragen. Die spektroskopische Untersuchung der aus 18 verschiedenen seltenen Mineralien durch Erh. im Vakuum erhaltenen Gase durch Lockyer (C. r. **120,** 1103; Nature **52,** 8, 55) zeigte, dass das He in solchen häufig angetroffen werde, führte aber auch zur Entdeckung von 60 neuen Linien, von welchen etwa 30 zum Mindesten eine sehr starke Annäherung an Linien der Chromosphäre zeigten. Lockyer meint, dass diese neuen Linien nicht sämmtlich einem einzigen Elemente angehören können, da sich manche nur in einigen dieser Gase finden, manche im Chromosphärenspektrum mit verschiedener Häufigkeit auftreten.

Deslandres (C. r. **120,** 1331) schliesst sich ihm hierin auf Grund ähnlicher Beobachtungen am Cleveïtgase an und hält speziell das He des Cleveïts nicht für einheitlich. Fortgesetzte Untersuchungen veranlassen Lockyer (Ch. N. **71,** 295; **72,** 283) insbesondere in den Gasen des Bröggerit, Cleveït und Eliasit neben He noch andere unbekannte Elemente anzunehmen, von welchen ein im Bröggerit enthaltenes durch eine glänzende grüne Linie λ 5016 charakterisirt sei. — Nachstehende Mineralien lieferten Gase, welche die fünf intensivsten Linien des Cleveïtgases aufwiesen: Yttrotantalit, Fergusonit, Samarskit, Hjelmit, Tantalit, Pechblende, Polykras, welche sämmtlich U enthalten, ferner Monazit, PO_4(Ce, La, Th), Xenotim, PO_4(Y, Ce), Orangeït und Thorit, welche kein U, wohl aber theils Y, theils Th enthalten. Demnach scheint das Vorkommen von He in Mineralien an die Elemente U, Y, Th geknüpft zu sein; Ramsay, Collie und Travers (Soc. **67,** 684; Nature **51,** 306, 331). Thomsen (O. **25,** 112) erhielt He aus einem braunen, Ca, Ce, Y und Fl enthaltenden Minerale von Ivitut, welches beim Erh. im Momente des Entweichens des Gases goldig hell aufleuchtet. Gase vom Typus des A oder des He erhielt Brauner (Ch. N. **71,** 271) aus dem Cerit. Ramsay (Nature **52,** 224) hat He neben A auch in einem Meteoriten nachgewiesen, dem von Augusta County.

Während im Granit, Basalt, Glimmerschiefer, Apatit $^1/_{40}$—$^1/_{100}$ der darin vorgefundenen Menge N an A nachzuweisen waren (0,023 bis 0,3 g N in 1 k Gestein), enthielten die durch Glühen im Vakuum ausgetriebenen Gase nur zweifelhafte Spuren von He (Gautier, C. r. **132,** 132). Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **60,** 442) erhielten aus je 1 g folgender Mineralien nebenstehende Mengen He bezw. A und He: Monazit, Fergusonit, Samarskit bis 1,5 ccm; Columbit 1,3 ccm Gas vorwiegend He; Zn-haltige Pechblende aus Colorado 0,36 ccm und darin 0,3 und 0,27 ccm He; Malacon von Hitteroe-Norwegen 2,4 ccm Gas, A und He enthaltend. Hingegen enthielten Zinnober, Kryolit, Apatit, Serpentin vom Riffelhorn, Gneiss vom Diamiriagletscher in Kaschmir, blauer Thon, Carbonado und gelber Sand von Kimberley, Meteoreisen von Greenbier County, von Toluca, von Charka, von Rancho de la Pila, von Obernkirchen in Schaumburg-Lippe theils CO, theils H, theils beide Gase, jedoch kein argonähnliches Gas, Baryt-Coelestin, Seapolit kein Gas und gab an MnO_2-reiches Kobalterz wohl O, Lava von Island eine Spur CO_2 aber beide kein Argon oder Helium aus.

In den Gasen einer Anzahl Mineralquellen wurde neben N, O, CO_2 u. s. w. die Gegenwart von He und A nachgewiesen, so 2 % in den Quellen von Wildbad im Schwarzwald (Kayser, Ch. Z. **19,** 1549; Ch. N. **72,** 89), 1,65 % des trockenen von O und CO_2 befreiten Gases in den Quellengasen von Bath, Vol.-Verhältniss von He : A $<$ 1 : 10, Rayleigh (Ch. N. **73,** 75, 247), in dem Gase einer S-haltigen Quelle in den Pyrenäen bei Cauterets, Troost und Bouchard (C. r. **121,** 392). Eine andere Quelle bei Cauterets enthielt neben den gewöhnlichen Gasen He ohne A, und in einer Gasprobe wurde neben A und He noch ein drittes unbekanntes Gas beobachtet, Troost und Bouchard (l. c.). — Die Gase aus dem Seinewasser und aus Meerwasser zeigten nach Entfernung von N, O u. s. w. zwar deutlich das Spektrum des A, aber sehr zweifelhaft das des He. Hieraus und aus der geringen Löslichkeit des He im H_2O ist der Schluss zu ziehen, dass das He der

Mineralquellen nicht aus der Atmosphäre stammt, sondern durch Zersetzung He-haltiger Gesteine hineingelangt ist, Troost und Bouchard (C. r. **121,** 798).

In der Atmosphäre wurde He zum ersten Male von Kayser (Ch. N. **72,** 89; Ch. Z. **19,** 1549) später von S. Friedländer (O. **19,** 657) beobachtet und von diesem dessen Menge auf 1 Tausendmilliontel der Luft geschätzt, während Rayleigh (Ch. N. **73,** 75) die He-Linien an atm. A auch dann nicht wahrnahm, als er versucht hatte, das Gas durch Schütteln mit H_2O, in welchem A löslicher ist wie He, an He anzureichern. Crookes stellte (Ch. N. **78,** 198) die Gegenwart des He in flüchtigeren Antheilen verflüss. Luft fest.

Darstellung. Cleveït entwickelt, mit verd. H_2SO_4 (1 : 8) übergossen, schon in der Kälte, rasch beim Erh. rohes He, welches in bekannter Weise von CO_2, H_2O, H, O und, wie weiter unten bei A beschrieben wird, von N befreit wird, Ramsay (C. r. **120,** 660; Proc. R. Soc. **58,** 81). Andere He enthaltende Mineralien enthalten davon theils weniger als der Cleveït, theils ist das schliesslich erhaltene gereinigte He mehr mit A und argonähnlichen Gasen vermengt. Auch der Cleveït liefert nicht immer Gas von gleicher Reinheit. Während Ramsay's Cleveïtgas etwas A enthielt, gewannen Cleve und Langlet (C. r. **120,** 834) aus demselben Mineral durch Erh. mit $KHSO_4$ ein Gas, welches nach Behandlung mit glühendem Cu und mit KOH spektroskopisch kein A erkennen liess. — Auch durch blosses Erh. He enthaltender Mineralien in einem luftleeren Kölbchen aus Kaliglas bis zum Erweichen des Glases kann das He ausgetrieben werden, Ramsay, Collie und Travers (Soc. **67,** 684; Nature **51,** 306). Siehe auch die Darstellung von He aus Monazitsand, H. Schulze (P. A. [4] **1901,** 302). — Eine weitere Reinigung von He, welches von gewöhnlichen Gasen bereits befreit war, führten Ramsay und Collie (C. r. **123,** 214, 542), sowie Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **62,** 316) durch häufig wiederholte fraktionirte Diffusion durch poröse Thonröhren herbei. Sie vermochten das Gas in einen schwereren Antheil zu zerlegen, welcher neben den Spektrallinien des He auch die des A aufwies und dessen D. sich bei wiederholter Diffusion immer wieder änderte, und in einen leichteren Antheil, dessen D., 1,98 für H = 1 beim He aus Samarskit, auch bei öfter wiederholter Diffusion unverändert blieb. So gereinigtes He hält Ramsay für homogen.

Behufs Isolirung des He aus der atm. Luft wird diese verflüssigt, die aus der flüssigen Luft erhältliche flüchtigste, zugleich N-reichste Gasfraktion mittelst frisch dargestellter flüssiger Luft kondensirt und nun der Hauptmenge des He und Ne durch einen Luftstrom beraubt, das Gemenge von N, A, He und Ne abermals verflüssigt und durch fraktionirte Verdampfung N und A als weniger flüchtiger Antheil entfernt. Die Trennung des He von Ne erfolgt durch Abkühlung mit reichlichen Mengen von flüssigem H, welche bloss das Ne zur Kondensation bringt; Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **67,** 329).

Eigenschaften. Bei gew. T. farbloses Gas. Auf H = 1 bezogen, beträgt die D. des durch Erh. mit $KHSO_4$ aus Bröggerit er-

haltenen Gases 2,187, die D. des aus gleicher Quelle ohne $KHSO_4$ gewonnenen 2,152, des He aus Cleveït 2,205, Ramsay, Collie und Travers (Soc. **67**, 648), des He aus Monazit, welches etwas Ne enthielt, 2,084 (H. Schultze, P. A. [4] **1901**, 302). — D. des He aus Cleveït frei von allen gewöhnlichen Gasen und von A 2,00, Langlet. — D. des He aus Samarskit, von gewöhnlichen Gasen und schliesslich durch wiederholte fraktionirte Diffusion durch Thon von schwereren Beimengungen befreit, 1,98, welcher Werth sich durch weitere Fraktionirung nicht mehr ändert, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **62**, 316).

Zähigkeit, bezogen auf Luft = 1, 0,96 (Rayleigh, Ch. N. **73**, 75) 1,086 für das Ne enthaltende He aus Monazitsand (H. Schultze, P. A. [4] **1901**, 302). — Bei der Messung der Geschwindigkeit der Effusion des He durch eine feine Oeffnung in einer dünnen Wand im Vergleiche zu O konnten keine konstanten Werthe erhalten werden. Immer aber deuten die Abweichungen darauf hin, dass He im höheren Grade wie H ein übervollkommenes Gas ist, Donan (P. Mg. [5] **49**, 423). — He diffundirt rascher als seiner D. entspricht, Ramsay (Ch. N. **73**, 283). — Diffundirt wie auch A bei 950 nicht durch Pt, Pd, Fe, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **61**, 267). — Schallgeschwindigkeit 1002 m bei 20°, Langlet (O. **10**, 289); vergl. Cleve (C. r. **120**, 1212). — Die Ausdehnung des He zwischen 0° und dem Sied. des Bromnaphthalins ist gleich der des A, der Luft und des H, Kuenen und Randall (Ch. N. **72**, 295). Konnte von Dewar (Ch. N. **84**, 49) durch Abkühlung mittelst flüss. H und gleichzeitige Expension, demnach bei etwa —263 bis —264° nicht verflüssigt werden. Der Sied. des He dürfte bei etwa —268° liegen (Dewar, l. c.). Später (siehe bei Ramsay und Travers, O. **38**, 641) ist ihm die Verflüssigung bei der T. des flüss. H und bei 8 Atm. Druck gelungen. — Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen 1,632, 1,652, Ramsay, Collie und Travers (Soc. **67**, 684), 1,67 aus der von ihm bestimmten Schallgeschwindigkeit, Langlet (l. c.). Daher besteht das He aus einatomigen Mol. — Brechungsindex (für Luft = 1) des He aus Cleveït 0,146, Rayleigh (Ch. N. **72**, 223); des He aus Samarskit nach durchgeführter Reinigung durch fraktionirte Diffusion 0,1238, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **62**, 316). Das He besitzt demnach das kleinste Lichtbrechungsvermögen unter allen bekannten Stoffen. Nach offenbar nicht so weit getriebener fraktionirter Diffusion hatten Ramsay und Collie (C. r. **123**, 214, 542) früher an einer anderen He-Probe den Werth 0,1350 beobachtet. — Eine Mischung von gleichen Vol. He und H hat ein um 2,99 % niedrigeres Brechungsvermögen, als sich aus den einzelnen Gasen berechnet, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **82**, 225).

Die Angaben über das Funkenspektrum des He weisen vielfache Abweichungen auf, welche theils auf das He begleitende Elemente der Argongruppe, vielleicht auch auf sonst noch unbekannte Grundstoffe, theils auf Verschiedenheiten im Gasdrucke und in der Art der Entladungen zurückzuführen sind.

Die ersten Angaben von Crookes (Ch. N. **71**) über das Spektrum des He bezogen sich ganz unzweifelhaft auf argonhaltiges und vielleicht auch sonst noch verunreinigtes Gas. Ihr Werth liegt im

Nachweise der Koinzidenz der Linie D_3 des Sonnenchromosphärenspektrums $\lambda = 587,49$ μμ (nach einer anderen Angabe 587,46 μμ) und der hellen gelben Linie $\lambda = 587,45$ μμ des He-Spektrums. — Die von Ramsay (Nature **52,** 333) und Deslandres (C. r. **120,** 1333) behauptete Koinzidenz der permanent, jedoch schwach vorkommenden rothen Linie des solaren He 7065 mit einer starken Linie des rothen A-Spektrums besteht nach Kayser (Ch. N. **72,** 99) nicht. Indess soll nach Ramsay (l. c.) noch eine zweite rothe Linie des Chromosphärenspektrums mit einer Linie des A-Spektrums, diesmal aber des blauen, zusammenfallen. — Nachstehende starke Linien wurden von Crookes (Ch. N. **72,** 87) im Spektrum des He aus Cleveït, Uranpecherz Hillebrand's, Bröggerit Brögger's, einem anderen Bröggerit und des He, aus Mineralquellen von Ramsay gewonnen, vorgefunden: 7065,5, 6678,1, 5876,0, 5015,9, 4922,6, 4713,4, 4471,5, 4386,3, 4258,8, 4012,9, 3962,3, 3890,5, 3888,5, 3885,9, 3819,4, 3705,4 AE.; hingegen scheinen von stärkeren Linien folgende dem Gase aus Uranpecherz eigenthümlich: 4735,1, 4658,5, 4428,1, 4424,0, 4399,0, 4378,8, 4371,0, 4348,4, 4198,6, 4189,9, 4186,5, 4157,6, 3948,2, 3642,0; 27 Linien des He sind wahrscheinlich mit Chromosphärenlinien identisch; gewisse Linien waren in einer Gasprobe stark, in einer anderen schwach oder fehlten auch ganz. Crookes hält es daher für wahrscheinlich, dass das irdische He aus mindestens zwei Elementen bestehe. Vergl. hierzu Runge und Paschen (Nature **53,** 245). — Das besonders reine He, welches Cleve und Langlet (C. r. **120,** 834) aus einer Cleveïtprobe gewonnen hatten, wies ausser D_3, 5875,9 (stark), von intensiveren Linien noch auf: 6677 (halbstark), 5048 (halbstark), 5016 (stark), 4922 (halbstark), 4713,5 (schwächer). Cleve und Langlet sehen ihr He als argonfrei, das von Ramsay dargestellte und von Crookes untersuchte hingegen als argonhaltig an. — Lockyer (Ch. N. **72,** 283) hat die im Eliasit enthaltenen Gase durch langsames Erh. im Vakuum fraktionirt ausgetrieben und die einzelnen Gasantheile spektroskopisch geprüft. Die beiden ersten zeigten Spektrallinien, welche bis dahin an keinem bekannten Elemente beobachtet worden waren, während die dritte deutlich die Linie D_3 wahrnehmen liess neben 6122,4, 6065,7, 5991,6, 5856,8, 5429,9, 5404,1, einschliesslich D_3 sechs Linien mit Chromosphärenlinien koinzidirend.

Vorübergehend schien die Identität des tellurischen und solaren He durch die Beobachtung von Runge und Paschen (Ch. Z. **19,** 997; Ch. N. **71,** 283) in Frage gestellt, dass in dem mit Hülfe eines Rowland-schen Konkavgitters von 6,4 m Krümmungsradius erhaltenen Spektrum des Cleveïtgases die Linie D_3 in eine schwächere und stärkere Linie aufgelöst wird mit den Wellenlängen 5875,88 und 5876,206 AE. (Maximalfehler 0,025), während die He-Linie im Chromosphärenspektrum nur einfach mit der Wellenlänge 5875,982 gesehen wurde. Vergl. Huggins (Ch. N. **71,** 283). Nach Huggins (Ch. N. **72,** 27), Hale (Ch. N. **72,** 27; Astron. Nachr. **138,** 227) und Lockyer (Ch. N. **72,** 271) wird jedoch auch die He-Linie im Spektrum der Chromosphäre doppelt gesehen, wenn man höhere Schichten derselben beobachtet, wo das Gas eine geringere Dichte hat, und nach Runge und Paschen (Sb. Akad. Berlin **1895,** 639) floss die oben genannte Doppellinie des Cleveïtgases in eine einfache zusammen, wenn der Druck des Gases

0,5 Atm. betrug und nach Einschaltung einer Leydenerflasche knackende Funken durchschlugen. Dies wird von Wilde (P. Mg. [5] **40**, 466) bestätigt, welcher überdies unter der Wirkung starker Induktionsfunken die rothe Linie 7066 verschwinden sieht, ohne dass sie bei nachfolgender Aenderung der Intensität der Entladungen wiederkehrt.

Nach Runge und Paschen (Mathem. naturw. Mittheilg. Berlin **1895**, 377; Astrophys. Journ. **3**, 4; vergl. Rydberg, P. A. [2] **58**, (1896), 674) lassen sich die von ihnen mittelst eines Bolometers auch in Ultraroth gemessenen Spektrallinien des He in zwei Systeme zusammengehöriger Linien ordnen. Hieraus, wie aus anderen Einzelheiten ihrer Beobachtungen, schliessen sie, dass das Gas aus zwei Elementen mit den AG. 3 und 5 bestehe. Das eigentliche He sei jenes Element, dem das System mit D_3 und das AG. 5 zugehöre, während für das leichtere Gas die Linie 5015,73 charakteristisch sei. Demgegenüber weisen Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **62**, 316), indem sie die Homogenität des He bis auf das darin in geringer Menge enthaltene A aufrecht halten, darauf hin, dass Runge und Paschen ja auch das Spektrum des O in zwei Serien von Linien zerlegt haben, deren jede drei Gruppen umfasse, ohne dass hieraus auf Inhomogenität des O geschlossen wurde. — Die Beobachtung von Runge und Paschen, dass beim Einströmen von He durch eine mit Asbest verlegte Röhre in ein evakuirtes Plücker'sches Rohr zuerst ein grünliches Licht auftrete, wobei D_3 von 5016 überstrahlt werde, bei weiterem Einströmen aber die Farbe des Lichtes in das normale Gelb übergehe und nun auch D_3 weit intensiver erscheine als 5016, welche sie als den Effekt einer durch Diffusion bewerkstelligten Scheidung des leichteren und schwereren He-Antheiles deuteten, wurde von Ramsay (Mugdan, Argon und Helium, Ch. V. I, 170) auf die Wirkung verschiedenen Gasdruckes zurückgeführt. — Bei der Diffusion von He in H bei gleichem Drucke sah Lockyer (Nature, **53**, 526) zuerst die Linie D_3 und sehr viel später 5016 auftreten, wonach D_3 dem leichteren Gase zugehören würde. — Nach Runge und Paschen treten die dem eigentlichen Heliumsysteme angehörigen Linien im Spektrum der Sonnenchromosphäre beständig, die des anderen Systemes intermittirend auf und leuchten die Linien des zweiten Systemes 6678, 5016, 4922 im Spektrum des Sternes Nova Aurigae viel intensiver als im Spektrum des irdischen He. — Eine theilweise Trennung der beiden Systeme von Spektrallinien hat Lockyer (Ch. N. **72**, 4) durch Variation der Stromstärke bei der Funkenentladung, sowie durch langsame Erwärmung des Bröggerits erreicht, wobei erst die Linien 5876 und 4471, und erst nach stärkerem Erh. 6678, 5016, 4922 und 5048 auftraten. — Von den von Crookes registrirten (Ch. N. **72**, 87) Linien des He-Spektrums gehören nach Runge und Paschen (Nature **53**, 245) 30 wirklich dem He (He + unbekanntes Gas), von den restlichen 49 fast sicher 33, möglicherweise aber 39, und unter diesen fast alle die stärkeren dem A, die übrigen bis auf 5 anderen bekannten Elementen an. Ob diese 5 einem dritten neuen Gase angehören, bleibt vorläufig zweifelhaft.

Die Entfernung der Elektroden, bei welcher — alle sonstigen in Betracht kommenden Bedingungen als gleich vorausgesetzt — der Funke eines Induktoriums eben noch überspringt, ist beim He etwa

5mal grösser als beim A. Während bei diesem unter gew. Drucke der Elektrodenabstand 45,5 mm betrug, war er beim He 250—300 mm, Ramsay und Collie (Soc. 4./2. **1896**). Im Vereine mit den einschlägigen Erfahrungen Natterer's an anderen Gasen (P. A. [2] **43,** 663) deutet auch diese Eigenschaft des He auf dessen Einatomigkeit hin. — Der Grenzdruck, bei welchem unter sonst gleichen Bedingungen die Funkenentladung in eine kontinuirliche übergeht, ist bei He unter allen Gasen der weitaus grösste. Er betrug für Luft 73—74, H 42 bis 43, O 81, CO_2 92—94, Cyan 23, N 33, CO 49, He 1270 mm, Ramsay und Collie (l. c.).

Durch Untersuchung der Leitfähigkeit des He unter dem Einflusse der Röntgenstrahlen stellte Strutt (P. Mg. [5] **49,** 293) fest, dass seine Ionisationsgeschwindigkeit das 0,44fache der Luft beträgt, während nach Thomson und Rutherford Hg-Dampf weit stärker als Luft ionisirt wird. Die Potentialdifferenz zwischen der Kathode und dem ausserhalb des negativen Glimmlichts befindlichen Raume beträgt bei He 226, bei A 167 Volt und sinkt in letzterem Falle bei Anwendung von Al-Kathoden auf 100 Volt.

Verflüssigung des Heliums. Olszewski gelang es nicht bei — 220° He zu verflüssigen; selbst bei Expansion des auf — 220° gekühlten He von 125—140 Atmosphären auf 1 Atmosphäre, was eine T.-Erniedrigung bis auf — 264° in sich schliesst, wurde kein Flüssigkeitsnebel beobachtet. Der Sied. des He muss daher mindestens 20° tiefer liegen als der des H. Der Grund dieses Verhaltens liegt vielleicht in der Einatomigkeit des He. Olszewski schlägt das He als thermometrische Substanz vor. Er hat die Angaben des H- und des He-Thermometers bis — 210,6° übereinstimmend gefunden (Bl. Internation. de l'Acad. des Sc. de Cracovie **1896;** P. A. [2] **59,** 184). Dewar (Proc. Chem. Soc. **1897/8,** Nr. 195, 129; A. ch. [7] **14,** 145; O. **38,** 667) hat He durch flüss. H unter einem Drucke von 8 Atm. verflüssigt, während dies mittelst flüss. Luft oder festen H ohne Anwendung höheren Druckes nicht gelang.

Atomgewicht. Mit Rücksicht auf das Verhältniss der beiden spez. Wärmen ergibt sich aus der D. des He das AG. 4,00 für O = 16.

Stellung im System der Elemente: Wilde (Ch. N. **72,** 291; C. r. **125,** 649), Deely (Ch. N. **73,** 13), Ramsay (Ch. N. **73,** 283), Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **67**, 329). Siehe weiter unten S. 186 bei A. Brauner (Ch. N. **71,** 217) ist geneigt, He als polymeren H etwa H_3 oder

```
  H
  |
  /\
 H  H
```

anzusehen, was von Rayleigh (Ch. N. **74,** 260) bekämpft wird.

Löslichkeit. He ist unlöslich in Benzol und Alkohol; 1 Vol. H_2O löst nur 0,0073 Vol. He bei 18,2°, Ramsay, Collie und Travers (Soc. **67**, 684). 1 Vol. H_2O absorbirt unter 760 mm Druck nach Estreicher (O. **31,** 176)

bei	0°	5°	10°	20°	30°	40°	50°
Vol. He	0,01500,	0,01460,	0,01442,	0,01386,	0,01382,	0,01387,	0,01404.

Chemisches Verhalten. He wird weder durch O unter der Einwirkung elektrischer Entladungen noch durch erhitztes Mg, oder durch erhitztes U bei Gegenwart von O gebunden, auch nicht durch die Mineralien, aus welchen es abgeschieden worden, absorbirt, Ramsay, Collie und Travers (Soc. **67**, 684).

He verbindet sich auch beim Erh. nicht mit folgenden freien oder nascirenden Elementen: Na, Si, Be, Zn, Cd, B, Y, Tl, Ti, Th, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, S, Se, U, Cl, Co, Pt, und wird durch ein erhitztes Gemenge von Natronkalk und Salpeter oder Natronkalk und S nicht verändert, ebensowenig durch Induktionsfunken bei Gegenwart von Benzol und bildet auch keine Verbindungen unter Bedingungen, unter welchen sonst endotherme Reaktionen vor sich gehen, Ramsay und Collie (Ch. N. **73**, 259).

He wird im Plückerrohre bei Anwendung von Pt-Elektroden von diesen, während sie verstäuben, vollständig absorbirt, wobei das ursprüngliche rothstichige Gelb des Lichtes durch Grüngelb in Grün übergeht, um schliesslich der vollständiges Vakuum anzeigenden Fluorescenz zu weichen. Beim Erh. der Röhre liefert die entstandene Pt-He-Verbindung wieder He, wobei sich die Farbe des Lichtes in umgekehrter Reihenfolge ändert. Wurden die Entladungen beim Auftreten des grünen Lichtes unterbrochen, das Gas ausgepumpt und das evakuirte Rohr erwärmt, so ergeben die Funkenentladungen wiederum mit dem früheren identisches grünes Licht. Hierdurch ist erwiesen, dass die Erscheinung nicht durch eine Zerlegung des He, sondern bloss durch Druckänderung bewirkt wird, Travers (Proc. R. Soc. London **60**, 449). — He scheint von Al-Elektroden während der Funkenentladungen absorbirt zu werden, Brauner (Ch. N. **71**, 271).

He zeigt, in Berührung mit Hg den stillen Entladungen ausgesetzt, weder Luminescenz noch Volumverminderung. Bei Gegenwart von Benzol tritt nach 11 Stunden unter gleichen Versuchsbedingungen eine auch bei Tageslicht sichtbare orangefarbene Lichterscheinung ein, deren Glanz sich bei längerer Dauer des Versuches steigert. Im Spektrum dieses Lichtes treten Streifen mit λ 587,5, 546, 516, 500 μμ auf. Nach 17 Stunden waren 13,7 ccm He verschwunden. Das Produkt sah wie ein festes Harz aus. Auch auf CS_2 wirkt He unter dem Einflusse des elektrischen Effluviums mit schwachem, nur im Dunkeln wahrnehmbarem Lichtschein unter Volumverminderung. Diese betrug nach 31 Stunden 15,7 Vol.-% des He. Das Produkt ähnelt den Sulfocyaniden und liefert bei Rothglut wieder He mit den ursprünglichen Eigenschaften, Berthelot (C. r. **124**, 113).

Ein braunes reguläres Mineral von Ivitut in Grönland, Ca-, Cer- und Yttrium-Metalle und Fl enthaltend, lässt bei schwacher Glühhitze, mit intensiv goldfarbenem Lichte aufleuchtend, ohne erhebliche Gewichtsveränderung ein Gemenge von He mit einer gasförmigen C-Verbindung entweichen. Das Gas, falls im Vakuum bei Gegenwart von glühendem CuO ausgetrieben und dann von CO_2 und H_2O befreit, zeigte an der Kathode ein starkes, fast reines He-Spektrum mit Spuren von H-Linien, an der Anode das Spektrum des N und C. Das Aufleuchten, welches bei nochmaligem Erhitzen des Minerals nicht mehr auftritt, ist vielleicht auf die Spaltung einer endotherm entstandenen He-Verbindung zurückzuführen. Indess zeigen ähnliche Erscheinungen auch

Flussspathe, welche beim Glühen wohl Gas, darin jedoch kein He entwickeln, Thomsen (O. **25**, 112).

Physiologisches Verhalten. Geruchlos und auch sonst anscheinend ohne jede Einwirkung auf Organismen.

Verwendung. Olszewski und auch Dewar fanden das He sehr verwendbar als thermometrisches Gas für sehr niedrige T.; siehe S. 103 bei H.

Nachweis. He kann nur mittelst seines Funkenspektrums nachgewiesen werden. Dieses wird eben noch gesehen, wenn bei beliebigem Drucke neben H 10 %, neben N bei gew. Drucke 10 %, neben A bei 0,58 mm Druck über 25 % He vorhanden sind. Hingegen ist das Spektrum des H noch sichtbar bei allen Drucken in einer Mischung von He und H mit 0,001 % des letzteren, das des N in einer Mischung von He + N mit 0,01 % des letzteren, das des A in einer Mischung von He und A mit 0,06 % des letzteren, Ramsay und Collie (Proc. R. Soc. 4./2. **1896**; Mugdan, Argon und Helium, in Ch. V. **1**, 182).

Neon.

i. AG. = 20; d. AG. = 19,9; MG. = AG.

Vorkommen. Wurde bisher nur auf der Erde vorgefunden, und zwar in äusserst geringer Menge, ca. $^1/_{40000}$, in der irdischen Atmosphäre (siehe bei Darstellung) und vereinzelt neben He, A, N u. s. w. in dem Gase der Quellen zu Bath, Crookes (Ch. N. **78**, 198). H. Schulze (P. A. [4] **6** [1901], 302) fand in He aus Monazitsand Ne, welches nicht aus der atm. Luft stammen konnte, und berechnet dessen Menge aus der D. dieses He mit 1,25 Vol.-% des Gases.

Darstellung. Wird gleichzeitig mit He aus verflüssigter Luft oder flüss. A in der S. 165 beschriebenen Weise erhalten und schliesslich durch Kondensation mittelst flüss. H von He getrennt. Aus 18 L. A erhielten Ramsay und Travers 100 ccm Ne (Ch. N. **78**, 154).

Eigenschaften. Ramsay und Travers (Ch. N. **78**, 154; O. **26**, 564) fanden für Ne, welches aus flüss. A gewonnen war und A, entsprechend einem Partialdrucke von 10 mm enthielt, nachstehende und bereits auf reines Ne umgerechnete Werthe: D. 9,6, Lichtbrechungsvermögen 0,3071, Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen 1,655. Später (Proc. R. Soc. **67**, 329; O. **38**, 681) finden sich bei Ramsay und Travers, offenbar durch Beobachtung an reinerem Material erhalten, nachstehende Messungen: D. 9,97, Brechungsvermögen, bezogen auf Luft = 1, 0,235, kritische T. unter 68° absolut. — Ne gibt im Plücker'schen Rohre ein glänzendes orangerothes Licht und ein linienreiches Spektrum mit charakteristischen Linien in Roth, Orange und Gelb, nur wenigen schwachen Linien in Blau und Violett und zwei Linien in Grün mit λ 5030 und 5400.

Mit Rücksicht auf das Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen

wird Ne als einatomig angesehen. Unter dieser Voraussetzung berechnet sich aus der D. das MG. = AG. = 20,0.

In chemischer Beziehung scheint es sich dem He und A ähnlich zu verhalten. Doch scheint die Beobachtung, dass das Ne von den Al-Elektroden der Geissler'schen Röhren, wenn sie ins Glühen kommen, rasch absorbirt wird, auf eine grössere Reaktivität des Elementes hinzudeuten.

Argon.

i. AG. = 39,9; d. AG. = 39,6; MG. = AG.

Vorkommen. Wurde ausserhalb der Erde bisher nicht vorgefunden. Doch beweist die Auffindung von 0,5 ccm von N und He enthaltendem A in 45 ccm Gas aus 60 g des Meteoriten von Augusta County in Virginien (Ramsay, Nature **52,** 224), dass A auch im Kosmos vorkommt. Nach Brauner (Ch. N. **71,** 513) ist eine A-Linie des blauen Spektrums identisch mit einer Linie der Nebelsterne und weissen Sterne. Auf der Erde findet es sich in der Atmosphäre, in Mineralien, manchen Mineralwässern. An dem Stoffwechsel der Organismen nimmt es nicht Theil.

In der *Luft* fand Schloesing fils (C. r. **121,** 525, 604) konstant 0,935 Vol.-%, bezogen auf die Gesammtluft oder 1,184 Vol.-%, bezogen auf den N-artigen Gasrest, an A vor. Die bei der Analyse der Luft der niedrigen Schichten von Paris, des Eiffelthurms, eines Hügels in der Normandie, eines Eisenbergwerkes an zu verschiedenen Zeiten gesammelten Proben erhaltenen Werthe wichen vom Mittel im Maximum um 0,003 ab. Bei Berücksichtigung des durch geringfügige Absorption von A durch Mg hervorgerufenen Fehlers von 0,007 % ergibt sich der richtigere Werth 0,942 Vol.-% bezw. 1,191 Vol.-% als der nahezu konstante Argongehalt der atm. Luft. Kellas (Ch. N. **72,** 308) fand 0,937 Vol.-%, bezogen auf die gesammte Luft, 1,186, bezogen auf deren N + A. Nach den allerersten Angaben von Rayleigh und Ramsay (Ch. N. **70,** 87) enthält die Luft ca. 1 %, nach einer späteren (Ch. N. **71,** 51) 0,76 Vol.-% A. Mehrere Male eingeathmet gewesene Luft mit 80,96 % N und 13,64 % CO_2 enthielt 1,210 % ihres N an A, Kellas. Der N-artige Rest des Gases der Schwimmblase enthielt beim Wal 1,18, bei Muränen 1,85, bei Synaphrobranchus 1,94 % A ohne spektroskopisch nachweisbares He. Die beiden letzten Werthe sind wegen der geringen Mengen der zur Verfügung gestandenen Objekte unsicher, wahrscheinlich zu hoch. Damit erscheint A in Organismen nachgewiesen, welche in 1300 m Wassertiefe leben, Schloesing fils und Richard (C. r. **122,** 615). Weder in der Exspirationsluft noch in der Schwimmblasenluft ist der A-Gehalt wesentlich von dem der freien atm. Luft verschieden. Bodenluft enthält vermuthlich wegen seiner Löslichkeit in H_2O etwas weniger A als die gewöhnliche atm. Luft, und zwar 0,20 m tief aus dem Boden eines Fichtenwaldes 1,17, 0,40 m tief aus dem Boden eines Ackers 1,169, in gleicher Tiefe aus dem Boden eines anderen Ackers 1,155, in gleicher Tiefe aus einem Gartenboden 1,118 Vol.-% des N-artigen Gasrestes, Schloesing fils (C. r. **121,** 604). Die Schlagwetter enthalten 1—3 % des N-artigen Restes an A,

Schloesing fils (C. r. **123,** 233). — Neovius (P. A. [2] **66,** 162) fand im Spektrum der atm. Luft 35 Linien des „blauen" Arponspektrums und will spektrokopisch ein in etwa gleicher Menge wie A in der Luft vorhandenes neues Gas nachgewiesen haben.

Im *Wasser* ist A entsprechend seiner Löslichkeit stets enthalten. Während aber der Argongehalt des Regenwassers — doppelt so gross gegenüber dem N-artigen Reste der gelösten Gase als in der atm. Luft — sowie der Argongehalt des Meer- und Flusswassers der Atmosphäre entstammt, ist das A, welches theils mit, theils ohne He immer mit N, O, CO_2 in Mineralwässern vorgefunden wurde, auf die Zersetzung argonhaltiger Mineralien zurückzuführen. Es folgt dies theils aus dem so häufigen Gehalte dieses A an He, welches dem A des Meer- und Flusswassers fehlt (Troost und Ouvrard, C. r. **121,** 798), theils aus seinem Mengenverhältnisse zum N, welches dem Verhältnisse der Löslichkeiten meist nicht entspricht. Das Gas der Soole von Tees bei Middlesborough enthält 1,24 % (Bedson und Shaw, Ch. N. **72,** 48), das einer Quelle bei Perchtoldsdorf unweit Wien 1,1 % (Bamberger, M. **1896,** 606), das der Badequellen von Vöslau bei Wien 1,8 % (Bamberger und Landsiedl, M. **19,** 114), das der Quellen von Buxton 2 %, der Wässer von Allhusens Well aus Middlesborough 0,4 % und 0,5 % (Rayleigh, O. **19,** 371), einer heissen Quelle zu Reykjavik auf Island 1,14 % A ohne He. Hingegen kommt A mit He in den Gasen nachstehender Mineralquellen vor: Wildbad im Schwarzwalde (Kayser, Ch. N. **72,** 89; Ch. Z. **19,** 1549), Cauterets, wo eine Schwefelquelle He-haltiges, eine andere He-freies A liefert (Troost und Bouchard, C. r. **121,** 392), Maizières (Côte d'Or) 7—10 % (Moureu, C. r. **121,** 819), Bath 1,6 % des N (Rayleigh, O. **19,** 371), 1,36 % A und 0,12 % He (Rayleigh, Ch. N. **73,** 75, 247). Bezüglich He-haltigen Argons siehe auch bei He S. 166. — Der Gehalt der Mineralwässer an A steht in keiner Beziehung zu ihrem therapeutischen Werthe (Bouchard, C. r. **121,** 798).

In *Mineralien* tritt das A oft als Begleiter des He auf. Gewiss ist ein derartiges Vorkommen im Cleveït, Uraninit und Bröggerit (Runge und Paschen, Nature **53,** 245). Brauner (Ch. N. **71,** 271) hat aus Cerit ein Gasgemenge von anscheinendem Argon- oder Helium-Typus erhalten. Siehe auch bei He S. 167.

Organismen enthalten kein A, ausser jener Menge, welche auf mechanische Weise aus der Luft in dieselben gelangt sein kann. Macdonald und Kellas konnten weder in dem aus Erbsen noch in dem aus Mäusen nach Dumas abgeschiedenen N A nachweisen (Ch. N. **71,** 169). Nach Tolomei (Giorn. Farm. Chim. **46,** 145) enthalten zwar die Pflanzen, so die Wurzelknöllchen der Leguminosen, A, jedoch bloss mechanisch absorbirt und nicht assimilirt oder fixirt. Die Steinkohlen von Saint-Etienne und Plat-de-Gier enthalten so geringe Mengen A, dass nicht angenommen werden kann, dass dieser noch zweifelhafte Argongehalt einen Einfluss auf die oben erwähnte Zusammensetzung der Schlagwetter haben kann, Schloesing fils (C. r. **123,** 233). Der Blutfarbstoff enthält in seinem Mol. kein A, Zaleski (B. **30,** 965).

Regnard und Schloesing fils (C. r. **124**, 302) fanden in 1 L. Pferdeblut 0,419 ccm A und die Löslichkeit des A in Pferdeblut ungefähr so gross wie in H_2O. Siehe auch S. 176.

Darstellung. 1. Atm. Luft wird durch wiederholtes Leiten über rothglühendes Cu ihres O, durch Natronkalk und durch P_2O_5 ihres CO_2 und H_2O beraubt und sodann durch Kaliglasröhren (oder Eisenröhren) strömen gelassen, welche mit Mg-Draht gefüllt und bis nahe zum Erweichen des Glases erh. werden. Hier wird unter starker Wärmeentwickelung und Bildung von Mg_3N_2 N absorbirt, von je einer Röhre 7—8 L. In dem Maasse, als sich der N-Gehalt des unabsorbirten Gasrestes verringert, wird die Absorption des N immer langsamer und sinkt von anfänglichen 7 L. pro Stunde auf 4—5 ccm pro Stunde. Es bedarf daher tagelanger Berührung des Gases mit dem schliesslich bis zur Verdampfungstemperatur erh. Mg, um die letzten Spuren von N zu entfernen. Diese Daueroperation wird mittelst eines durch eine Wasserstrahlpumpe kontinuirlich in Gang erhaltenen Zirkulators, eingerichtet nach Art einer Sprengel'schen Quecksilberluftpumpe, ausgeführt, welcher bereits N-armes Rohargon aus einem Gasbehälter ansaugt, durch ein glühendes Rohr drückt, welches zur Hälfte mit CuO behufs Verbrennung von H und von Kohlenwasserstoffen, zur Hälfte mit Cu, zur vollständigen Beseitigung von O gefüllt ist, worauf ein mit Natronkalk und P_2O_5 gefülltes Rohr, ein mit Quecksilberniveaugefäss verbundenes Zwischenreservoir, ein mit Mg-Draht beschicktes Glührohr aus Kaliglas oder Eisen, eine kleine für Funkenentladungen behufs zeitweiliger Prüfung des durchströmenden Gases eingerichtete Glaskugel folgt und sich das System nach einer Abzweigung zum erstgenannten Gasbehälter wieder an den Zirkulator anschliesst. Das erwähnte, mit Hähnen versehene und durch eine Zweigleitung mit einem zweiten Gasbehälter in Verbindung stehende Zwischenreservoir dient dazu, das A nach Beendigung der Operation aufzunehmen und mittelst geeigneter Hahnstellung und Hochstellung des Niveaugefässes in den zweiten Gasbehälter überzuführen, um dort über Hg oder mit A gesättigtem H_2O aufbewahrt zu werden; Rayleigh und Ramsay (Proc. R. Soc. **57**, 265; O. **16**, 344; Phil. Transact. R. Soc. **186**, 187; Ch. N. **70**, 87). — Statt des Mg hat Guntz (C. r. **120**, 777) zur Absorption des N das viel energischer wirkende Li vorgeschlagen, welches nach Deslandres (C. r. **121**, 886) sogar schon in der Kälte wirkt. Nach Guntz gestaltet sich die Darstellung kleiner Mengen von A aus atm. N sehr einfach: man erh. mässig ein mit Li beschicktes Porzellanschiffchen innerhalb eines mit N gefüllten und mit Manometer versehenen Glasrohres; sofort erfolgt die rapide Absorption des N und das Glasrohr erscheint mit A von 10 mm Druck, nach abermaliger Füllung mit N und abermaliger Absorption mit A von 20 mm u. s. w. gefüllt. Limb (C. r. **121**, 887) empfiehlt zur Absorption des N eine Mischung von Baryumnatriumfluorid mit Na zu verwenden, welche bei mässiger Erwärmung Ba liefert. Ganz besonders lebhaft wird N von dem feinvertheilten Ca aufgenommen, welches aus einer Mischung von CaO- und Mg-Pulver bei Dunkelrothglut entsteht, Maquennes (C. r. **121**, 1147); vergl. Warren (Ch. N. **74**, 6). — 2. In einen Glaskolben, dessen nach unten gekehrte Mündung in Kalilauge taucht, ragen von

isolirenden und an der Biegung mit Hg gefüllten U-Röhren umgeben, zwei starke Platindrähte, zwischen deren Enden man die Funkenentladung eines kräftigen Induktors spielen lässt, und eine Gaszuleitungsröhre, welche in dem Maasse, als die Absorption vor sich geht, aus einem Gasbehälter eine Mischung von 11 Vol. O und 9 Vol. Luft zuführt. Die Operation wird so geleitet, dass sich das Niveau der Lauge immer dicht unter der Funkenstrecke befindet. Die Vereinigung des N mit dem O erfolgt, solange die Entladung andauert, in der nächsten Umgebung der Funkenstrecke mit deutlicher Flammenbildung, gegen deren thermische Wirkung die Gefässwände bei Versuchen in grösserem Maassstabe entweder durch Wasserkühlung von aussen oder durch Schutzbleche aus Platin von innen geschützt werden müssen. Je nach der Spannung und Intensität des verwendeten Stromes und der Wirksamkeit des Induktors können 700 ccm bis 7 L. N in der Stunde zur Absorption gebracht werden. Der Lichtbogen wird mit vorschreitender Absorption schmäler und ändert seine Farbe aus Grünlich in Himmelblau. Ergibt die fortgesetzte Funkenentladung keine weitere Volumverminderung, so wird noch vorhandener O durch Verpuffung mit H, ein etwaiger Ueberschuss von H durch O weggeschafft. Nach Entfernung des O liefert die Funkenentladung purpurrothes Licht; Rayleigh und Ramsay (l. c.), Rayleigh (Nature **52**, 159; O. **19**, 364), vergl. Crookes (Ch. N. **65**, 301). — Eine Trennung des A vom N durch Diffusion durch poröse Thonröhren gelang zwar Rayleigh und Ramsay (Ch. N. **71**, 51) nur insoweit, dass 2,3 g des schwerer diffundirenden Gasantheiles um bloss 0,0035 g mehr wogen als das gleiche Vol. gewöhnlichen atm. N, doch scheint die Methode entwickelungsfähig. Durch diesen, wenn auch unvollkommenen Diffusionsversuch von Rayleigh und Ramsay wurde der Beweis erbracht, dass das A als solches in der Atmosphäre enthalten sei und nicht etwa einer Polymerisirung des N bei den beschriebenen Isolirungsverfahren seine Entstehung verdanke, wie dies Dewar (Ch. N. **70**, 87) vermuthungsweise ausgesprochen, nachdem ihm die Isolirung von A durch fraktionirte Verdampfung flüss. Luft nicht gelungen war. — Brauner (Ch. N. **71**, 116) glaubt, dass die 2,7 % Nichtsauerstoff, welche bei der Darstellung des O nach dem Mallet'schen Verfahren nach achtmaliger partieller Absorption von Luft in H_2O neben 97,3 % O erhalten werden, nicht N, sondern A seien. Es wäre dies eine sehr ergiebige Darstellungsweise der A-Gewinnung. Doch steht das Mallet'sche Verfahren technisch nicht in Gebrauch. — A diffundirt durch eine dünne Kautschukmembran zwar rascher als N, aber nicht genügend rasch, um so von N getrennt werden zu können, Rayleigh (P Mg. [5] **49**, 220).

Eigenschaften. D. des gasförmigen A, dargestellt nach dem Mg-Verfahren, 19,941 (Mittel aus 4 Bestimmungen), Ramsay (Phil. Trans. **168**, I, 238), des nach dem Funkenverfahren dargestellten A 19,940 (Mittel aus 3 Bestimmungen), bezogen auf O = 16, Rayleigh (Ch. N. **73**, 75; O. **19**, 365), vergl. Rayleigh und Ramsay (Ch. N. **71**, 51); D., bezogen auf Luft = 1, 1,376. Nach Befreiung von He, Ne, Kr und X durch Verflüssigung und fraktionirte Verdampfung zeigte das A die D. 19,957 für O = 16, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc.

64, 183; O. **28,** 241), 19,96 (Proc. R. Soc. **67,** 329). — Gewicht von 1 L. A unter Normalbedingungen 1,780 g, Leduc (C. r. **123,** 805). Auf dem Wege der Diffusion des A durch poröse Thonröhren gelang es Ramsay und Collie (C. r. **123,** 214), äusserste Gasfraktionen mit den D. 19,93 und 20,01 zu erhalten, was kaum eine Trennung andeutet. — Zähigkeit des A für Luft = 1 1,21, Rayleigh (Ch. N. **72,** 223; **73,** 75; O. **16,** 370), demnach grösser als bei O, welcher bis dahin den höchsten Werth ergeben hatte; Zähigkeit bei verschiedenen T., Rayleigh (Proc. R. Soc. **64,** 68). Die Effusion des A durch eine feine Oeffnung in sehr dünner Wand erfolgt nach Donnan (P. Mg. [5] **49,** 423) im Vergleiche zu O $3^1/_2$mal rascher, als sie nach dem Gesetze der umgekehrten Quadratwurzeln der D. erfolgen sollte. Dies steht in Uebereinstimmung mit der adiabatischen Theorie des Ausflusses und dadurch mit dem Umstande, dass das Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen bei A grösser ist als bei O. — Die Ausdehnung des A zwischen 0^0 und dem Sied. des Bromnaphthalins erfolgt normal, Kuenen und Randall (Ch. N. **72,** 295). — $\frac{PV}{T}$ hält sich von $+ 100{,}1^0$ bis $- 182{,}7^0$ in den engen Grenzen 3,8095 und 3,8930, während dieser Quotient bei H unter gleichen Umständen zwischen 2,9362 und 2,9715 variirt. A zeigt demnach in der Nähe seines Sied. kein Anzeichen von Polymerisation, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **64,** 183; O. **28,** 241). — Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen, abgeleitet aus der nach Kundt bestimmten Schallgeschwindigkeit, 1,643 (Mittel von 4 Bestimmungen, von welchen die korrekteste 1,659 ergeben hatte), Rayleigh und Ramsay (Phil. Trans. **186,** I, 228; vergl. Ch. N. **71,** 51). — A ist farblos. — Refraktion 0,961, bezogen auf Luft = 1, Rayleigh (O. **19,** 367; Ch. N. **72,** 223), 0,9665 nach Entfernung des He, Ne, Kr und X, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **64,** 183; O. **28,** 241), 0,968, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **67,** 329). — Unter Versuchsbedingungen, unter welchen beim Drucke einer Atm. der äusserste Elektrodenabstand, bei welchem noch Funkenentladungen erfolgten, in O 23 mm, in Luft 33 mm, in H 39 mm betrug, stieg diese Entfernung bei der Entladung in A auf 45,5 mm, Collie und Ramsay (Soc. 4./2. **1896**), vergl. Natterer (M. **1889,** 605).

Verflüssigung. A wurde von Olszewski (Phil. Trans. **186,** I, 253; O. **16,** 380) mittelst flüss. O zu einer farblosen Flüss. vom Sied. $- 186{,}9^0$, S. $- 189{,}6^0$, SG. ca. 1,5, krit. T. ca. $- 121^0$, krit. Druck 50,6 Atm. kondensirt. Bei Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **67,** 329) finden sich nachstehende, etwas abweichende Angaben: Sied. bei 760 mm in absoluter Zählung $86{,}9^0$, krit. T. in absol. Zählung $155{,}6^0$, krit. Druck 40,2 m, SG. 1,212.

Spektrum. Nach Crookes (O. **16,** 369; Ch. N. **71,** 51) liefert die Funkenentladung in A bei 3 mm Druck ein orangerothes Licht mit einem 80 Linien, wovon viele in Roth und Orange, aufweisenden Spektrum, in welchem insbesondere als charakteristisch 2 Linien mit λ 6965,6 und 7056,4 AE. hervortreten, brechbarer als die rothe Linie des H. Diesen folgen in der Intensität eine Linie in Gelb mit λ 6038,4,

weniger brechbar als die Linie D, 5 grüne Linien, deren intensivste 5610, eine in Blau 4702 und 5 starke violette Linien, deren hellste 4200. Bei geringerem Gasdrucke und nach Einschaltung einer Leidner Flasche geht das rothe Licht in stahlblaues über, in dessen Spektrum Crookes 119 Linien registrirt hat, von welchen 26 mit Linien des „rothen" Spektrums identisch seien. Eine Andeutung beider Spektra will Crookes bei der rothen Entladung in einem Farbenunterschiede des Lichtes in der Kapillare des Plückerrohres wahrgenommen haben, welches an der der positiven Elektrode zugekehrten Seite röther, an der anderen blauer erscheint; vergl. Hartley (P. A. [2] **19,** 635) und Baly (Proc. Phys. Soc. **1893,** 147). Dies ist jedoch von Eder und Valenta (M. **17,** 50) nicht bestätigt worden, welche mit Hülfe eines Rowland'schen Konkavgitters von 0,75 m Krümmungsradius das rothe und blaue Spektrum untersucht haben. In ersterem registrirten sie innerhalb des Bezirkes λ 5060 bis λ 3319 140 Linien, unter welchen die hellsten von nachstehenden Wellenlängen waren: 4628,66, 4596,25, 4522,45, 4348,11*, 4345,27*, 4335,42*, 4333,64, 4300,18, 4272,27, 4266,41*, 4259,42, 4200,76, 4198,42, 4182,07, 4164,36, 4158,63, 4044,56*, 3949,13, 3900,04, 3834,38. 66 von den Linien des rothen fanden sie auch im blauen Spektrum, unter den hier angeführten die mit einem * bezeichneten. Das blaue Spektrum haben sie (Sitzgsber. der Wiener Ak. **104,** Abth. II, 1171) innerhalb des Bezirkes λ 2438,8 bis λ 2050,5 gemessen. Bei einem Drucke von 15—20 mm unter Anwendung grosser Kondensatoren und eines grossen Induktors beobachteten sie ein glänzend weisses Licht, dessen Spektrum manche Linien des blauen Spektrums heller, manche schwächer aufwies und überdies neue Linien zeigte. Nur bei Anwendung höherer Gasdrucke blieb das rothe Argonspektrum in diesem seinem 3. Spektrum theilweise erhalten. Die meisten Linien des 3. Spektrums erscheinen verbreitert, nur wenige bleiben scharf, ganze Gruppen erleiden, verglichen mit den entsprechenden Linien des 1. und 2. Spektrums, eine Verschiebung gegen Roth um 0,5 bis 1,0 AE. — Besonders genaue Messungen des rothen und blauen Spektrums von λ 2967,35 bis λ 7723,4 und λ 2762,11 bis λ 6684,2 hat Kayser (Ch. N. **72,** 99; Mathem.-naturw. Mitth., Berlin **1896,** 221) mittelst seines Rowland'schen Konkavgitters von 6,4 m Krümmungsradius ausgeführt. Diese ergaben, dass beide Spektra keine gemeinsamen Linien besitzen. Ausserdem fand er, dass das rothe Spektrum bei höheren Drucken trotz eingeschalteter Kondensatoren und Funkenstrecke erhalten bleibt und das blaue bei niedrigen Drucken auch ohne diese Hülfsmittel gesehen wird. Platinelektroden wirken störend, indem sie zerstäuben und dabei A bis zum Auftreten der Fluorescenz des Glases absorbiren. In geringerem Maasse thun dies stärkere Al-Elektroden. — Nasini, Anderlini und Salvadori (G. **30,** I, 189) fanden im Spektrum des A einer Vesuv-Fumarole in Ultraroth die bis dahin nicht beobachteten Linien λ 798,0, 803,0, 814,0, 832,0, 845,0, 857,7 μμ. — Deslandres (A. ch. [7] **7,** 18) meint, dass einige dem A zugeschriebene Linien dem Hg angehören. — Im Spektrum des A und des He der Quellen zu Cauterets war nach durchgeführter fraktionirter Diffusion keine Aenderung wahrzunehmen, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **60,** 442). — Im Jänner 1894 hatte Hartley im Spektrum des atm. N und der Luft bis dahin unbekannte

Linien beobachtet, welche später mit Linien des A identifizirt wurden, und Newall (Ch. N. **71,** 115) erkannte im Crookes'schen A-Spektrum jenes Spektrum wieder, welches er im Mai 1894 gesehen hatte, als er längere Zeit einen rasch wechselnden Strom hoher Spannung eine Drahtspirale passiren liess, welche ein mit Luft von 0,14 mm Druck gefülltes Glasrohr umgab. Anfangs waren bei Beobachtung des leuchtend gewordenen Rohres im Spektroskope die Linien des N, Hg, Cyan stark, des H schwach zu sehen. Während der Druck allmählich auf 0,015 mm sank, verblasste das Spektrum des N und traten die später als dem A zugehörig erkannten Linien auf.

Atomgewicht und Molekulargewicht. Aus dem am A ermittelten Verhältnisse der beiden spezifischen Wärmen haben Rayleigh und Ramsay auf die Einatomigkeit des Elementes geschlossen. Somit ergibt sich aus der D. 19,96, AG. = MG. = 39,92, für O = 16 oder abgerundet A = 40.

Chemisches Verhalten. A wird weder von H noch von O unter der Einwirkung elektrischer Entladungen, noch unter wechselnden Bedingungen von Cl, Br, S, Te, P, Na, K, NaOH, Natronkalk, Salpeter, Na_2O_2, Persulfiden, Platinschwamm, Platin, Königswasser, Bromwasser, $KMnO_4$, nascirendem B und Si angegriffen, Rayleigh und Ramsay (Ch. N. **71,** 51); Ti, B, Li, U sind bei hoher T., Fl bei gew. T. auch unter dem Einflusse der Funkenentladung ohne Einwirkung auf A, Moissan (C. r. **120,** 966; Bl. [3] **13,** 973). C und A verbinden sich bei der T. des elektrischen Lichtbogens nicht, Ramsay (Ch. N. **72,** 51), Crookes (ibid. 99), Ramsay und Collie (Ch. N. **73,** 259). CuO und A wirken bei Glühhitze absolut nicht auf einander, Schloesing fils. Hingegen wird es zwar sehr langsam, aber nachweisbar durch glühendes Mg absorbirt, Schloesing fils (C. r. **121,** 604), Nasini und Anderlini (R. A. L. **1895,** IV [2] 269; Naturw. Rundsch. **11,** 71), Ramsay (Phil. Trans. **186,** I, 240) und bei Funkenentladungen zwischen Platinelektroden nach längerer Zeit vollständig vom versprühenden Pt aufgenommen, Friedländer (Ch. I. **19,** 64). Aehnlich, wenn auch träger, wirken Elektroden aus Al, Brauner (Ch. N. **71,** 271); siehe auch S. 181.

100 ccm H_2O lösen bei 13,9° 4,05 ccm, bei 12° 3,94 ccm A, demnach 2,5mal so viel als N; dem entsprechend zeigt das aus Regenwasser ausgetriebene und von allen anderen Beimengungen ausser N befreite Gas eine höhere D. als gewöhnlicher atm. N, Ramsay und Rayleigh (Ch. N. **71,** 51; Phil. Trans. **186,** 225). Nach Estreicher (O. **31,** 176) absorbirt 1 Vol. H_2O bei 760 mm Druck

bei	0	5	10	20	30	40	50°
Vol. A.	0,0578,	0,0508,	0,04525,	0,03790,	0,03256,	0,02865,	0,02567.

Bei 150 Atm. mit H_2O in Berührung, bildet A nach Unterkühlung einer Stelle der Flüss. oder nach Einbringen eines Kryst. der fertigen Verbindung ein kryst. Hydrat, dessen Dissociationstension bei 0° 105, bei 8° 210 Atm. beträgt, Villard (C. r. **123,** 377).

In einer Reihe von Untersuchungen (C. r. **120,** 238, 581, 797,

1360; **129,** 71; A. ch. [7] **7,** 1) hat Berthelot festgestellt, dass A unter dem Einfluss stiller elektrischer Entladungen sich mit Benzol, Toluol, Benzonitril, Anisol, Cymol, Anilin, Quecksilberdiphenyl, nicht deutlich mit Phenol, Benzaldehyd, Rhodanbenzol, relativ am leichtesten mit CS_2, noch merklich mit Furfurol und Thiophen verbinde. Als Kriterium der Verbindungsfähigkeit wurde die Volumverminderung beobachtet, welche eingetreten war, nachdem eine Mischung von A und den Dämpfen der anderen Substanz in dünner Schicht durch Stunden der Einwirkung entgegengesetzt elektrisch geladener Flächen unterworfen war. Die grösste Volumverminderung — 16 % des ursprünglichen Argonvolums — stellte sich bei der Kombination Benzol-Argon nach 60 Stunden ein. Nach dieser Zeit war ein Gleichgewichtszustand eingetreten, welcher nicht überschritten wurde. Um weitere Mengen A in Aktion zu bringen, musste das Gas durch konz. H_2SO_4, sodann durch Verpuffung mit O und Entfernung des O-Ueberschusses gereinigt werden. Das Produkt der Einwirkung von A auf Benzol ist eine harzige, riechende Substanz, ähnlich dem unter analogen Bedingungen aus Benzol und N entstehenden Stoffe. Später hat Berthelot darin die Gegenwart von Hg nachgewiesen und die Substanz als Phenylmerkurargon bezeichnet. Beim Erh. liefert sie flüchtige Zersetzungsprodukte, welche Lackmuspapier bläuen, und einen kohligen Rückstand. Aus der alkalischen Reaktion der Dämpfe ist wohl auf einen N-Gehalt des Produktes zu schliessen; freies Argon wird beim Erh. nicht gebildet. Die Wechselwirkung des A und des Benzols im elektrischen Effluvium vollzieht sich unter sehr eigenthümlichen Lichterscheinungen. Anfangs ist — nur im Dunkeln — ein schwaches violettes Licht wahrzunehmen, dessen Intensität im Verlaufe von 4—15 Stunden zunimmt. Am Ende dieses Zeitraumes sieht man über die Länge der Röhre verbreitet eine ziemlich helle violette Fluorescenz mit rothem Feuerregen. Dann geht unter fortwährender Zunahme der Helligkeit die Farbe des Lichtes in Smaragdgrün über. Das grüne Leuchten ist sogar am hellen Tage und bei gew. Drucke sichtbar und zeigt sich bei keinem anderen Gase unter ähnlichen Bedingungen. Es ist für den oben erwähnten Gleichgewichtszustand charakteristisch. Bei flüchtiger Betrachtung glaubte Berthelot im Spektrum dieses grünen Lichtes Linien des 1872 von Rayet beschriebenen Spektrums des Nordlichtes wieder zu erkennen. Dorn und Erdmann (A. **287,** 230) glauben jedoch, dass Berthelot hauptsächlich Linien des Hg und des N gesehen habe. Das Spektrum des A werde bei höheren Drucken schon bei geringen Mengen N durch das des N verdrängt. Beim Auftreten des Hg-Spektrums wirke Acetylen mit, welches unter den Bedingungen des Berthelot'schen Versuches aus Benzol entstehe. Im Vereine mit Deslandres (C. r. **120,** 1386) hat sich dann Berthelot überzeugt, dass das Spektrum des grünen Lichtes kurz nach seinem Entstehen die Linien des N zeige, dass diese aber von der 8. Stunde ab fast ganz verschwunden seien. Von den im Stadium der grössten Helligkeit beobachteten Linien mit den Wellenlängen (579, 577, 546, 436, 405, 354) 313, 304 $\mu\mu$, neben welchen 420, 416, 385, 358 $\mu\mu$ kaum sichtbar sind, gehören die eingeklammerten dem Hg an. Insbesondere wurde nun konstatirt, dass, entgegen von Berthelot's früherer Angabe, keine der Linien mit der Linie 557 $\mu\mu$ des Nordlichtes zusammen-

falle. — Die Einwirkung der stillen elektrischen Entladungen auf ein Gemenge von A und Dampf von CS_2 verläuft nach Berthelot (C. r. **120,** 1360; A. ch. [7] **7,** 22) rascher und vollständiger als die auf A und Benzol, jedoch ohne auffällige Luminiscenzerscheinung und ist durch keinen Gleichgewichtszustand begrenzt. Es wurde nach 3 Stunden eine Volumabnahme von 11 %, nach 8 Stunden von 17 % und schliesslich nach wiederholtem Umfüllen und Zusatz von frischem CS_2 nach 60 Stunden von 56 % des ursprünglichen A beobachtet. In diesem Stadium wurde der Versuch durch einen Unfall unterbrochen. Das Produkt enthielt Hg, aber kein Rhodanquecksilber, welches sich unter den geschilderten Versuchsbedingungen aus Hg, CS_2 und N immer bildet. Aus dem Produkte konnte durch Erh. die Hälfte des in dasselbe eingegangenen Gases wieder erhalten werden. Das regenerirte Gas wurde durch die Luminiscenz der Phenylmerkurargonreaktion mit A identifizirt. — In einer Mischung von A und Dampf von CCl_4 bewirkt das elektrische Effluvium nicht die Bildung einer A-Verbindung. Ramsay und Collie (Ch. N. **73,** 259).

Physiologisches Verhalten. A ist geruchlos und auch sonst ohne jede Einwirkung auf Organismen.

Nachweis. Das A kann nur durch die Spektralanalyse nachgewiesen werden. Neben N ist so bei allen Drucken eben noch ein Argongehalt von 37 %, neben O bei 1,04 mm Druck ein Argongehalt von 2,3 %, neben He ein Argongehalt von 0,06 % bei allen Drucken nachweisbar. Das Spektrum des N wird bei einem Drucke von 0,18 mm sichtbar, wenn neben A mehr als 0,08 % N, das des He bei 0,58 mm Druck, wenn neben A mehr als 25 % He vorhanden sind, Collie und Ramsay (Proc. R. Soc. 4./2. **1896,** Mugdan, Argon und Helium in Ch. V. **1,** 182). Da die Gegenwart von anderen Gasen, insbesondere von N, die Schärfe des Argonnachweises beeinträchtigt, müssen diese in bereits früher beschriebener Weise entfernt werden, um die kleinen Mengen von A, um welche es sich zumeist bei Prüfung von Gasgemengen auf A handelt, auffinden zu können. Troost und Ouvrard (C. r. **121,** 394) haben bei solchen Untersuchungen Plücker-sche Röhren mit Mg-Elektroden verwendet. Da das Mg den N — anfangs langsam, später rasch — aufnimmt, wenn es durch die Entladungen erh. wird, gestattet diese Vorrichtung den Nachweis von A und He neben N. Bei mehrstündigen Entladungen werden allerdings auch A und He vollkommen absorbirt und wird die Röhre nach Eintritt totalen Vakuums nicht leitend; siehe hierzu auch S. 177 und 178.

Zur quantitativen Bestimmung des A und seiner Begleiter ist das beschriebene Darstellungsverfahren des A unter thunlichster Vermeidung von Verlusten durchzuführen und das aus bekanntem Anfangsvolum des Gasgemenges verbleibende Volum des unabsorbirten Gasrestes zu messen. Eine derartige, eine Vereinigung des Mg- und des Funken-Verfahrens darstellende Methode hat Schloesing fils (C. r. **121,** 525) zur volumetrischen Bestimmung des A in der Luft, den Mineralwassergasen, Schlagwettern u. s. w. verwendet; siehe S. 177. Der unabsorbirte Gasrest kann alle Glieder der Argongruppe enthalten. Die bisher neben A vorgefundenen Mengen von Ne, Kr, X waren immer

verschwindend klein und konnten ersterem gegenüber vernachlässigt werden. Die Mengenverhältnisse zwischen A und He, falls beide vorhanden waren, liessen sich mit Hülfe der Empfindlichkeitsgrenze der Spektralreaktionen der beiden Elemente unter Zumengung bekannter Quantitäten der einen oder der anderen Komponente in reinem Zustande schätzen.

Krypton.

i. AG. = 81,8; d. AG. = 81,2; MG. = AG.

Vorkommen. In der atm. Luft, Ramsay und Travers (Ch. N. **78,** 154; C. r. **126,** 1610; O. **26,** 564) in einer Menge von 0,00002 % der Luft, Ladenburg und Krügel (Sitzgsber. Ak. Berlin **1900**, 727).

Darstellung. Hinterbleibt vorerst mit X als minder flüchtiger Antheil bei fraktionirter Dest. des flüss. A bezw. der flüss. Luft. Beim Sied. der flüss. Luft besitzt Kr noch eine beträchtliche, X eine unmessbar kleine Dampftension. Durch Verdampfung des flüss. Gemenges von Kr und X bei der genannten T. wird demnach eine Trennung dieser Stoffe bewirkt, Ramsay und Travers (Ch. N. **78,** 154; O. **26,** 564; Proc. R. Soc. **67,** 329), vergl. auch Liveing und Dewar (Proc. R. Soc. **68,** 389). — Ladenburg und Krügel (Sitzgsber. Ak. Berlin **16,** 212) haben 850 L. flüss. Luft auf Kr verarbeitet. Sie erhielten vorerst 3 L. eines minder flüchtigen flüss. Verdampfungsrückstandes und aus diesem 2300 L. Gas, welches, durch Cu von O, durch Mg von N befreit, einen Gasrest von 3,5 L. hinterliess. Dieses Gas kondensirte sich in flüss. Luft zu einer farblosen Flüss. mit einer kleinen Menge von farblosen Kryst. und hinterliess nach fraktionirter Verdampfung einen kryst. Rückstand vom Sied. —147°, d. i. Kr, welches jedoch noch A und vermuthlich auch X enthielt. Aus den in der flüss. Luft schwebenden Kryst. lässt sich kein Kr gewinnen, dieses ist vielmehr in der flüss. Luft gelöst enthalten (Ladenburg und Krügel).

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas. D. = 40,88 für O = 16, Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **67,** 329), 58,67 für O = 32, Ladenburg und Krügel (Sitzungsber. Ak. Berlin **16,** 212); 59,01 für O = 32, Ladenburg und Krügel (Sitzungsber. Ak. Berlin **1900,** 727). — Refraktion, bezogen auf Luft = 1, 1,449, Ramsay und Travers (l. c.). — Sied. in absoluter Zählung 121,33°, Ramsay und Travers (l. c.), —147°, Ladenburg und Krügel (Sitzungsber. Ak. Berlin **16,** 212). — Krit. T. in absoluter Zählung 210,5°, krit. Druck 41,24 m, SG. des flüss. Kr 2,155, Ramsay und Travers (l. c.). — Das *Funkenspektrum* des Kr ist durch zwei glänzende Linien in Gelb und Grün charakterisirt, Ramsay und Travers (Ch. N. **78,** 154). — Ladenburg und Krügel (Sitzungsber. Ak. Berlin **16,** 212) beobachteten an ihrem Kr zwei glänzende Linien mit den Wellenlängen 586,9 $\mu\mu$ und 558,1 $\mu\mu$ und daneben nur einige schwache Linien des Argonspektrums. Das Licht des Kr im Plücker'schen Rohre ist hellviolett. Bezüglich des Spektrums siehe auch Liveing und Dewar (Proc. R. Soc. **68,** 389).

Atom- und Molekulargewicht. Unter der Voraussetzung, dass auch das Kr ein einatomiges Element sei, wäre sein AG. = MG. aus der von Ramsay und Travers angegebenen D. mit 81,76 für O = 16 zu berechnen.

Chemisches Verhalten. Aus der Thatsache, dass das Kr nach Entfernung des O und N der Luft beim A gefunden wird, ist zu schliessen, dass es diesem in Bezug auf Mangel an Reaktivität nahe steht. Sonst liegen in dieser Richtung keine Angaben über Kr vor.

Xenon.

i. AG = 128; d. AG. = 127; MG = AG.

Vorkommen. In äusserst geringer Menge in der atm. Luft, Ramsay und Travers (Ch. N. **78**, 154; Proc. R. Soc. **67**, 329).

Darstellung. Wird als der schwerst flüchtige Antheil des flüss. A aus diesem oder aus flüss. Luft, wie S. 184 beim Kr beschrieben, relativ leicht rein gewonnen. Vergl. auch Liveing und Dewar (Proc. R. Soc. **68**, 389; O. **38**, 641).

Eigenschaften. Geruch- und farbloses Gas. D = 64, bezogen auf O = 16. — Refraktion 2,364 bis 2,368 bezogen auf Luft = 1. Sied. in absoluter Zählung 163,9°. — S. 133 abs. — SG. des flüss. X 3,52. — Krit. T. in absoluter Zählung 287,7, krit. Druck 43,5 m. Leuchtet bei der gewöhnlichen Funkenentladung im Plücker'schen Rohre himmelblau und zeigt dann im Spektrum 3 Linien in Roth und etwa 5 Linien in Blau. Bei Einschaltung einer Leidnerflasche und einer Funkenstrecke erhält das Licht einen grünen Ton und tritt ein zweites Spektrum auf mit 4 glänzenden Linien in Grün, zwischen den beiden Gruppen der Argonlinien liegend, Ramsay und Travers (Ch. N. **78**, 154; O. **26**, 564; Proc. R. Soc. **67**, 329; O. **38**, 641). Bezüglich des Spektrums und seiner Aenderung, je nachdem die Entladung kontinuirlich oder oscillatorisch, siehe Liveing und Dewar (Proc. R. Soc. **68**, 398).

Atom- und Molekulargewicht. Unter der Voraussetzung, dass auch X aus einatomigen Mol. besteht, berechnet sich aus seiner Gasdichte AG = MG = 128 für O = 16.

Chemisches Verhalten. Diesbezüglich gilt vorläufig das vom Kr Gesagte.

Ansichten über die Natur der Elemente der Argongruppe und über ihre Stellung im System der Elemente.

Die Schwierigkeit, wenn nicht Unmöglichkeit, das Argon und seine inerten Begleiter in dem periodischen System des Elemente passend

unterzubringen, rief einerseits bei jenen, welchen das Meyer-Mendelejeff'sche System zum unverrückbaren Dogma geworden war, Zweifel wach, ob man es im Argon und He (bezw. auch Ne, Kr und X) wirklich mit neuen Elementen und nicht vielmehr mit bisher unbekannt gebliebenen allotropen Modifikationen bekannter Grundstoffe zu thun habe, andererseits erschütterte sie den Glauben an die Zulänglichkeit jener Anordnung der Elemente, welche sich bisher so vielfach nützlich erwiesen hatte. Kurz nach der Entdeckung des A sprach Dewar (Ch. N. **70,** 87), nachdem ihm der Versuch der Isolirung des neuen Stoffes durch fraktionirte Dest. von flüss. Luft missglückt war, die Vermuthung aus, Argon sei allotroper N, vielleicht N_3, entstanden durch die Wirkung der Funkenentladung und auch durch die des Mg auf gewöhnlichen N. Obwohl es Rayleigh und Ramsay weder gelang, durch erh. Mg oder durch Funkenentladungen N in A, noch dieses in jenes umzuwandeln, hat sich doch B. Brauner der von Dewar ausgesprochenen Vermuthung bemächtigt, dieselbe auf das He ausgedehnt (Ch. N. **71,** 271) und hartnäckig, wenn auch ohne Erfolg gegen Rayleigh (Ch. N. **71,** 299; **74,** 260) vertheidigt (Ch. N. **74,** 233; B. **32,** 708), und Dennstedt (Ch. Z. **19,** 2164) hat sich der Ansicht von Brauner in Bezug auf das A angeschlossen. Darnach soll das Argonmolekül aus 3, theils durch periphere, theils durch zentrale Bindungen vereinigten N-Atomen bestehen, wie dies die Formel



zur Anschauung bringt, und infolge dieser sehr innigen Bindung der N-Atome in sich im hohen Maasse unbeweglich sein. Dies habe zur weiteren Folge, dass trotz der Vielatomigkeit des Argonmoleküls bei der Erwärmung keine innere Arbeit geleistet werden könne, demnach das Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen = 1,66 sei. Demgegenüber weist Rayleigh darauf hin, dass das A die D. 21 habe, und dass das von ihm und Ramsay mit der D. 19,9 dargestellte A noch mit 15 % N verunreinigt sein müsste, falls die Ansicht von Brauner richtig wäre, dass aber ein derartiger N-Gehalt des A gänzlich ausgeschlossen sei, und dass sich mit dieser Ansicht nicht vereinen lasse, dass, wie dies thatsächlich der Fall, das Brechungsvermögen des A kleiner ist als das des N [1]). Ein dem letzten analoges Argument macht er auch gegen die Brauner'sche Hypothese geltend, nach welcher He nichts anderes als H_3 oder

H
|
H H

sein soll.

Aber noch 1899 will Brauner im Hinblick auf das Metargon, für

[1]) Hier mag bemerkt werden, dass Peratoner und Oddo (G. **25,** II, 13) unter den auf verschiedene Weise erhaltenen gasförmigen Zersetzungsprodukten der Stickstoffwasserstoffsäure, N_3H, keine grössere Menge von A aufzufinden vermochten, als durch das Sperrwasser hineingelangt sein konnte, während die Annahme A sei N_3 die Bildung von A auf diesem Wege möglich erscheinen lässt.

welches das Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen nahe 1,66 gefunden wurde, trotzdem es sich später als eine C-Verbindung herausgestellt habe, den Werth 1,66 für das Verhältniss der beiden spezifischen Wärmen nicht als Beweis für die Einatomigkeit der Elemente der Argongruppe gelten lassen, findet die Einatomigkeit im Widerspruche mit der Passivität dieser Stoffe, für welche überdies das periodische System der Elemente keinen Platz biete. Er betrachtet nun die Argonstoffe als höchst exothermische Verbindungen von Elementaratomen, welche unter derzeit ganz unbekannten Bedingungen entstanden seien. Im He allerdings hält auch Ramsay (Ch. N. **73,** 283) die Existenz von zweiatomigen Mol. neben einatomigen, wenn auch für unwahrscheinlich, doch nicht für ganz ausgeschlossen. Der Hypothese Brauner's über das A in gewissem Sinne verwandt ist die von W. W. Andrews (Ch. N. **71,** 235), derzufolge A Supraberyllium wäre, demnach immerhin ein neues Element mit dem AG. 1,5, dessen Mol. aus 15 Atomen beständen, und die Ansicht von G. Johnstone Stoney (Ch. N. **71,** 67), welcher sich das A als eine den Paraffinen C_7H_{16} oder C_9H_{20} vergleichbare Verbindung des Infrakohlenstoffes mit H denkt, somit den elementaren Charakter des A gänzlich negirt. Phipson (Ch. N. **81,** 230) will sogar Cyan durch Erh. mit Eisen in ein dem A gleichendes Gas umgewandelt haben und erklärt dementsprechend A für CN_2.

Andere bestreiten zwar nicht den elementaren Charakter und die Besonderheit der Argonstoffe, halten aber ihre Einatomigkeit nicht für erwiesen, hingegen ihre Zweiatomigkeit für wahrscheinlich. So ermöglichen sie es, einzelne dieser Stoffe mit einem Bruchtheile jenes Atomgewichtes, welche ihre Entdecker für richtig halten, in einer vermeintlich passenderen Weise im Meyer-Mendelejeff'schen oder in anderen Elementensystemen unterzubringen. So weist Reed (Ch. N. 71) darauf hin, dass unter den 1885 von ihm auf Grund seines Systems der Elemente vorausgesagten 15 neuen Elementen sich eines von grosser Flüchtigkeit und dem AG. 20 finde, für welches er die Unfähigkeit vorausgesehen habe, sich mit anderen Elementen ausser zu einigen sehr explosiven Verbindungen zu vereinigen. Dieses Element scheine ihm das neu entdeckte A zu sein. Hill (Sil. [3] **49,** 405; **50,** 350) verweist, von ähnlichen Erwägungen ausgehend, das A mit dem AG. 20 und Howe (Ch. N. **80,** 74) alle Argonelemente in die 8. Gruppe des periodischen Systems hinter Fl, ebenso Gladstone (Ch. N. 72). Dieser lässt sich neben Anderem auch durch den Umstand leiten, dass bei Annahme des AG. 19,94 sich für A aus dem von Rayleigh zu 0,158 bestimmten Brechungsvermögen die Molekularrefraktion 3,15 ergäbe, mit welcher es im periodischen Systeme hinter jenen Elementen zu stehen komme, bei welchen das spezifische Brechungsvermögen mit steigendem AG. fällt, und vor denjenigen, bei welchen diese Grösse mit zunehmendem AG. wächst, d. i. zwischen Fl und Na; wäre jedoch $A = 2 \times 19,94$, dann stünde es benachbart dem Ca, dessen Molekularrefraktion 10,0 und dessen spezifisches Brechungsvermögen 0,240 sei, demnach an einer unpassenden Stelle. Dieselbe Stelle zwischen Fl und Na weist Deely (Ch. N. **72,** 297) dem A in seinem Systeme zu, während er He darin zwischen H und Li stellt. Dieses System siehe Ch. N. **67,** 155; **68,** 303; Ch. C. **1893,** I, 811; **1894,** 266. Wilde

(C. r. **125**, 649) nimmt He = 2 und A = 21 an und stellt ersteres als H × 2 an die Spitze der zweiten Reihe seines Systems, A oder 3 H × 7 zwischen N = 2 H × 7 und Li = 4 H × 7 und findet die Trägheit des A derjenigen anderer Glieder dieser Reihe analog. Rang (Ch. N. **72**, 200) nimmt an, das Argonmolekül bestehe aus 3 Atomen eines Elementes mit dem AG., 13 etwa

$$\begin{array}{c} A \\ \diagup \diagdown \\ A = A \end{array}$$

, und verdanke seine Stabilität der Häufung von Bindungen. Das darnach berechnete Atomvolum 8,7 passe gut zwischen die Werthe C = 3,4 und N = 15,5. Auch mit der Molekularformel A_6 oder dem AG. 6,5 liesse sich das A passend ins periodische System einfügen und zwar an der Spitze der fünften Gruppe, oberhalb des N. Zur Zeit, als diese Hypothesen, ausgenommen die von Howe, aufgestellt worden, waren Ne, Kr und X noch nicht bekannt. Mit der Entdeckung dieser war nun eine neue Gruppe von Elementen gegeben, welche sich nach Ramsay und Travers (Proc. R. Soc. **67**, 329, vergl. Ladenburg und Krügel, l. c.) in nachstehender Weise ins Meyer-Mendelejeff'sche System einfügen lässt:

H	He	Li	Be
1	4	7	9
Fl	Ne	Na	Mg
19	20	23	24
Cl	A	K	Ca
35,5	40	39	40
Br	Kr	Rb	Sr
80	82	85	87
J	X	Cr	Ba
127	128	133	137

Diese Anordnung ist vereinbar mit jenen Erwägungen, welche unabhängig von einander Florian Flavitzky (Z. anorg. Ch. **11**, 264) und J. Thomsen (Z. anorg. Ch. **9**, 283) dazu führten, anzunehmen, dass zwischen der stark elektronegativen Elementengruppe des Fl und der stark elektropositiven des Li eine Uebergangsgruppe von Elementen existiren müsse, deren elektrochemischer Charakter durch $\pm \infty$ und deren Valenz durch 0 auszudrücken sei. Nach Thomsen's Berechnung sollten diesen elektrochemisch indifferenten Elementen die AG. 4, 20 36, 84, 132, 212, 292 zukommen, von welchen die beiden ersten sich nun fast genau als die AG. des He und Ne, die drei nächsten ziemlich angenähert als die AG. des A, Kr und X herausgestellt haben; vergl. auch Goldhammer (Z. anorg. Ch. **12**, 39). Auch das System von Lecoq de Boisbaudran (C. r. **120**, 361, 1097) hat die Vorhersage von Elementen mit der Valenz 8 oder 0 und den AG. 3,9, 20,1, 36,4, 84,01, 132,71 zwischen der Gruppe des Li und des Fl ge-

stattet. Bei der von Ramsay und Collie gegebenen Anordnung befriedigt die Stellung des A nicht, welches trotz seines AG. 40 vor K zu stehen kommt. — Crookes (Proc. R. Soc. **63**, 408; O. **18**, 86) vertheilt die Elemente nach ihren AG. auf eine räumliche Kurve, welche aus 6 über einander liegenden 8-förmigen Stücken besteht, von welchen jedes so gebogen ist, dass der obere Achter allmählich auf das Niveau des Anfanges des unteren Achters fällt. An den Kreuzungspunkten finden sich die inaktiven Elemente: He zwischen H und Li, Ne (mit dem AG. 22) zwischen Fl und Na, A, zwischen Cl und K, Kr (mit dem AG. 80) zwischen Br und Rb. — Endlich erhebt auch Sedgwick (Ch. N. **71**, 139; Ch. N. **78**, 293) den Anspruch, mittelst seines 1890 publizirten Systems die Existenz von unwerthigen Elementen im Allgemeinen und die des Ne, d. h. eines inaktiven Elementes mit dem AG. 20, im Besonderen vorausgesehen zu haben. Er denkt sich die Atome der unwerthigen Elemente als vollkommene Kugeln, die der werthigen Elemente nichtmetallischen Charakters als abgeplattete Kugeln, welche aus den vollkommenen durch Wegnahme von Kalotten entstanden seien, und die Atome der metallischen Elemente zwar gleichfalls als abgeplattete Kugeln, jedoch durch Zuwachs von Materie aus den vollkommenen Kugeln hervorgehend. So sei je ein inaktives Element der Ausgangspunkt für eine Reihe von Nichtmetallen einerseits und gleichzeitig für eine Reihe von Metallen andererseits. Aus dem Ne (20) gehe so die Reihe Fl, O, N, C durch Verlust und die Reihe Na, Mg, Al durch Zuwachs von Materie hervor, was auch in den AG. zum Ausdrucke komme. — Nasini findet mit Rücksicht auf die Eigenschaften des A entweder die kinetische Gastheorie oder das periodische System der Elemente unzulänglich (G. **25**, II, 37) und Piccini (l'Orosi **21**, 361; O. **19**, 295, siehe auch G. **29**, 169) das gebräuchliche System der Elemente auf die neuen inaktiven Elemente schon darum nicht anwendbar, weil es sich gerade auf die Verbindungsfähigkeit der Elemente gründet. Der Vollständigkeit halber sei noch hingewiesen auf Berthelot's Bemerkungen zur Entdeckung des A (C. r. **120**, 235), Le Roy Parker's Uebersicht über die Argonfrage nebst synchronistischem Verzeichnisse der Arbeiten über A in der englischen, französischen, amerikanischen und deutschen Fachliteratur (Am. Soc. **19**, 124), Ramsay, Geschichte des A und seiner Begleiter (B. **31**, 3111), Ramsay und Travers (O. **38**, 641), Wilde, Stellung des He unter den Elementen (Ch. N. **72**, 291), Deely (Ch. N. **73**, 13). Bezüglich der Beurtheilung der Stellung der Elemente der Argongruppe, im System ist insbesondere die letztcitirte und hier bereits berücksichtigte Abhandlung von Ramsay und Travers maassgebend.

Zeisel.

Chlor.

i. AG. 35,45; d. AG. 35,18.

Darstellung. Klason (B. **23**, 330) entwickelt Cl aus einem im Wasserbade zu erwärmenden Apparate aus gebranntem Thon (Beschreibung im Originale) und erhält aus 3 k Braunstein in Stücken und 6mal je 2 L. 36%iger HCl 6mal 250 g Cl. Für die Darstellung aus NaCl, MnO_2 (90 %ig), H_2SO_4 (verd. mit gleichem Vol. H_2O) empfiehlt er das Gewichtsverhältniss 5 : 11 : 14 entsprechend $4\,NaCl + MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = 2\,NaHSO_4 + Na_2SO_4 + MnCl_2 + 2\,H_2O + Cl_2$ und erhält 95 % des berechneten Cl. Die Darstellung aus MnO_2, HCl und H_2SO_4 hält er für unzweckmässig, die aus Chlorkalk nur für relativ kleine Mengen Cl geeignet. Den Chlorkalk verwendet er als Pulver. — Gooch und Kreider (Z. anorg. Ch. **7**, 17) lassen ca. 87° warme HCl vom SG. 1,10 auf $KClO_3$ in Stücken oder Stangen in einem in warmes H_2O eingestellten oder durch eine umgebende Dampfrohrspirale erwärmten Kipp'schen Apparate einwirken und befreien das entwickelte Cl von beigemengtem ClO_2 durch Waschen mittelst heissgesättigter konzentrirt-salzsaurer Lsg. von $MnCl_2$ von 90° C. und, falls es auf die Zerstörung der letzten Reste des ClO_2 ankommt, durch Hindurchleiten durch ein glühendes Glasrohr. Bei Anwendung der letztangeführten Reinigungsmethode enthält das Cl O, lässt man sie bei Seite, 12 bis 3 % ClO_2, je nach der Geschwindigkeit, mit welcher der Gasstrom durch das $MnCl_2$ geht. — Graebe (B. **34**, 645) verwirft sowohl die Anwendung des Chlorkalkes, als auch das Verfahren von Gooch und Kreider und empfiehlt als Laboratoriumsmethode: Zutropfen einer Lsg. von $NaClO_3$ vom SG. 1,4 zu siedender HCl vom SG. 1,10 bis 1,12 und Leiten des bloss 5 % ClO_2 (Schacherl, A. **182**, 197) enthaltenden Gases durch ein glühendes Glasrohr. Die Gegenwart von ClO_2 erkennt man an der Gelbfärbung von mit dem Gase in Berührung gebrachte Konz. H_2SO_4.

Technische Gewinnung von Chlorgas. Bei Regenerirung des MnO_2 nach dem Weldonverfahren (I, 467) wirkt ein Ueberschuss von $CaCl_2$ in der Lauge günstig, und zwar nach Lunge und Zahorsky (Z. angew. Ch. **1892**, 631) nicht infolge der thatsächlich konstatirten grösseren Löslichkeit des $Ca(OH)_2$ in $CaCl_2$-Lsgn., sondern infolge der

Beschleunigung der Oxydation des $Mn(OH)_2$ durch das $CaCl_2$, welche jedoch vom Mengenverhältnisse jenes zu diesem abhängig ist. — Ueber den Deaconprozess, Kolb (Bl. [3] **7,** 689). — Quincke (P. **17,** 620) erzielt durch Beimengung einer gewissen Menge von O zur Mischung von Luft und HCl eine fast vollständige Oxydation des HCl zu Cl beim Deaconverfahren (I, 468) und findet die Verwendung einerseits von O ohne Luft wegen des Zusammenbackens der Kontaktmasse, andererseits eines blossen Luftüberschusses wegen der zu grossen Verdünnung des gewonnenen Cl unzweckmässig. — Gaskell jun. und Carey (J. S. J. **13,** 1196) modifiziren die Deacon'sche Kontaktmasse durch Zusatz von $MgCl_2$ und Kalk oder $CaCO_3$. — Das Temperaturoptimum für den Deaconprozess liegt nach Lunge und Marmier (Z. angew. Ch. **1897,** 105) bei 450—460° und genügt praktisch eine Entwässerung des HCl-Gases, wie sie durch Abkühlung auf 45—50° erreicht wird. — Der Ersatz des Cu-Salzes der Deacon'schen Kontaktmasse durch $NiCl_2$ (Mond, I, 471) ist nicht rationell. Abgesehen von anderen Uebelständen wird die Mond'sche Kontaktmasse bald unbrauchbar und ist bei deren Verwendung der Verlust an Ni beträchtlich (Lunge und Marmier, Z. angew. Ch. **1897,** 137). — Das Mond'sche MgO-HCl-Verfahren eignet sich nach Lunge und Wegelin (Z. angew. Ch. **1898,** 1121) nicht zur kontinuirlichen, besser zur diskontinuirlichen Arbeitsweise. Selbst bei Anwendung von trockenem Gemenge von Luft und HCl stieg die Zersetzung nicht über 70%. Die beste Chlorirungstemperatur, d. i. jene, bei welcher möglichst viel HCl aufgenommen und möglichst wenig Cl abgegeben wird, liegt bei Anwendung luftfreien HCl-Gases bei 500°, bei Anwendung eines 10% Luft enthaltenden Gases, wie es in der Praxis vorkommen dürfte, bei 380—400°. Die beste Oxydationstemperatur ist 750°. Bei dieser steigt die Zersetzung auf 91,3%. — Schloesing (Z. angew. Ch. **1889,** 695) verbessert das I, 470 unter 6. angegebene Verfahren durch Abdampfen der Lsg. von $MgCl_2$ im HCl-Strome. — Darstellung von Cl und HCl aus $MgCl_2$, Kosmann (Berlin 1891 bei Leonh. Simion). — $MgCl_2$, erhalten nach $CaCl_2 + MgO + CO_2 = MgCl_2 + CaCO_3$, wird unter Zusatz von $CaCl_2$ mit MnO_2 erh.; hierbei entweicht Cl und bleibt MgO, $MnCl_2$ und $CaCl_2$. Aus diesem Rückstande entstehen durch Kochen mit H_2O 80—90% des $MnCl_2$ an $Mn(OH)_2$ und eine Lsg. von $CaCl_2$ und $MgCl_2$, welche in den Cl-Entwickler zurückgeht, um dort mit MnO_2 wieder Cl zu entwickeln, während das Gemenge von $Mn(OH)_2$ und MgO zur Regenerirung von MnO_2 und zur Gewinnung von $MgCl_2$ verwendet wird (Lyte und Steinhart, P. **14,** 659). — NaCl (oder KCl, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$) wird mit MnO_2 und starker HNO_3 erh., wobei Cl entweicht. Der zur Trockene gebrachte Rückstand liefert beim Glühen zu HNO_3 regenerirbare nitrose Dämpfe und beim Einblasen von H_2O-Dampf NaOH (KOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Mg(OH)_2$) neben wieder benutzbarem MnO_2 (Main und Donald, J. S. J. **15,** 357). — Ein äquimolekulares Gemenge von $MnCl_2$, $MgCl_2$ und $MgSO_4$ in Lsg. wird zur Trockene gebracht und bei Zutritt von Luft auf dunkle Rothgluth erh. Hierbei entweicht HCl mit nur wenig Cl und hinterbleibt neben wenig entwässertem $MgSO_4$, welches die Masse hindert pulverig zu werden, Magnesiummanganit, $Mn_3Mg_3O_8$, welches mit HCl Cl und das wieder zu benutzende Ausgangsmaterial liefert (Reychler, P. **11,** 333,

912; de Wilde und Reychler, J. S. J. **9,** 510; Jurisch, Ch. I. **1891,** 151). Um das Verfahren zu einem kontinuirlichen umzugestalten, leiten de Wilde und Reychler (D.R.P. 53749; siehe auch Jurisch, Ch. I. **1890,** 364 und **1891,** 151) über das Magnesiummanganit abwechselnd bei 425° HCl-Gas und bei 525° Luft. In der ersten Periode erhält man bei Anwendung konz. HCl-Gases Gase mit 50 Vol.-% Cl und aus 80—90% des HCl $MnCl_2$ und $MgCl_2$, während 10—20% HCl in H_2O absorbirt werden müssen. In der zweiten Periode wird das Magnesiummanganit regenerirt und ein Gasgemenge mit 18—20 Vol.-% Cl erhalten. Nach Lunge und Wegeli (Z. angew. Ch. **1898,** 1097) ist das Magnesiummanganitverfahren von de Wilde und Reychler nicht gut zur kontinuirlichen Arbeit nach Art des Deacon'schen, sehr gut jedoch zum diskontinuirlichen Betriebe zu verwenden. Die beste Chlorirungstemperatur liegt in Uebereinstimmung mit den Angaben der Erfinder bei 425°, die beste Oxydationstemperatur bei 600°, also 75° höher als de Wilde und Reychler angeben; es werden bis 87,9% des HCl in Cl übergeführt. — Alsberg (Z. angew. Ch. **1889,** 695) empfiehlt neuerdings das I, 472 unter 13. beschriebene Schloesing-sche Verfahren und wendet eine Modifikation desselben auch zur Gewinnung des Cl aus NH_4Cl an: $2NH_4Cl + MgO + MnO_2 = MgCl_2 + MnO_2 + 2NH_3 + H_2O$; $MgCl_2 + MnO_2$ liefert sodann mit HNO_3 : Cl, $Mg(NO_3)_2$, $Mn(NO_3)_2$, die Nitrate gehen durch Erh. in MgO, MnO_2 und Oxyde des N über, welch letztere zu HNO_3 regenerirt werden. Nach Lunge und Pret (Z. angew. Ch. **1893,** 99) ergibt dieses Verfahren das Maximum der Ausbeute an Cl, d. i. 98—99%, bei Anwendung von 75% HNO_3 über die theoretische Menge, einem Zusatze von 1/7 Vol. H_2O zu dem Säuregemenge und Einhaltung einer T. von 135°; das Cl enthält etwas NOCl; aus dem $Mn(NO_3)_2$ werden durch Erh. auf 250° 97,5 bis 99,8% des MnO_2 wiedergewonnen; hingegen ist die Regeneration der HNO_3 mit einem Verluste von 10—16% verbunden, welche auf die geringe Reaktivität des NO zurückgeführt wird. — Verarbeitung des NH_4Cl der Ammoniaksodafabrikation zu $MgCl_2$ behufs Cl-Gewinnung, Mond (J. S. J. **12,** 925; Ch. I. **1892,** 466), Deutsche Solvaywerke (D.R.P. 40685, 47512), Bale (J. S. J. **13,** 200), Lyte und Tatters (J. S. J. **9,** 1128 und 1129). — Die auf der Umsetzung zwischen HCl und HNO_3 beruhenden Cl-Prozesse sind nach Lunge und Pelet (Z. angew. Ch. **1895,** 3) theoretisch durchführbar. Die Prüfung der einzelnen auf diese Reaktion gegründeten Verfahren ergibt ihnen:

1. Die zuerst von Goldschmidt aufgestellte Gleichung $3HCl + HNO_3 = 2H_2O + NOCl + Cl_2$ ist richtig. Vermehrung der HNO_3 drückt die Menge des NOCl herab. NO_2Cl wurde niemals beobachtet. Die Gasentwickelung, bei welcher T. immer beginnend, ist immer zwischen 90 und 100° beendigt; von da ab destilliren die wässerigen Säuren, bis der Sied. 108,9° erreicht ist.

2. Dunlop's Verfahren (I, 472, sub 14.) liefert vom Cl des NaCl 66—72% als freies Cl, 27—32% als HCl. Die Reaktion findet nicht nach der von Dunlop supponirten Gleichung: $4NaCl + 2NaNO_3 + 6H_2SO_4 = 6NaHSO_4 + N_2O_3 + 2Cl_2 + 3H_2O$, sondern nach $3NaCl + NaNO_3 + 4H_2SO_4 = 4NaHSO_4 + NOCl + Cl_2 + 2H_2O$ statt.

3. Das Verfahren von Wallis (D.R.P. 71095, **1892**; P. **14**, 140), mit HCl, HNO_3 und H_2SO_4 nebst Reinigung des Produktes durch H_2SO_4 arbeitend, liefert bei Einhaltung des Verhältnisses 4HCl : $2HNO_3$ und Gebrauch von H_2SO_4 von 60° Bé. 65,5—76 % freies Cl, bei Steigerung der T. auf 120° 76,4 %, bei Zusatz von HNO_3 zur Reinigungsschwefelsäure 90—95 %.

4. Das Verfahren von Goldschmidt und E. Davis (E.P. 6416, 6698, 6831, **1890**; J. S. J. **10**, 463), welches HCl aus NaCl und H_2SO_4 durch Absorptionstürme mit HNO_3 und solche mit H_2SO_4 hindurchsaugen, das Produkt durch H_2O reinigen lässt und die nitrosen Dämpfe durch beigemengte Luft zu HNO_3 regenerirt, liefert die höchste Ausbeute bei Einhaltung von 80—95° C. im HNO_3-Thurm, Anwendung von konz. H_2SO_4 (SG. 1,4) und eines Luftstromes; die — nach $3HCl + HNO_3 = NOCl + Cl_2 + 2H_2O$ mit 66,7 % berechnete — Ausbeute an Cl kann sich auf 82 % steigern, wenn ein Theil der aus NOCl und H_2SO_4 gebildeten HCl durch übergerissene HNO_3 zersetzt wird.

5. Nach Taylor's Verfahren (E.P. 13025, **1884**) wird HCl-Gas durch einen mit starker kalter HNO_3 beschickten Thurm und das entstandene Gemenge von Cl, NOCl und nitrosen Gasen in konz. H_2SO_4 geleitet, das entstandene Gemenge von Cl und HCl wiederholt derselben Behandlung mit HNO_3 und H_2SO_4 unterworfen. Nach 3 Passagen wurden 96,3 % Cl enthalten, jedoch nur, wenn die HNO_3 erh. wird, was der Erfinder nicht angegeben hat.

6. Nach dem Verfahren von Vogt und Scott (E.P. 12074, **1893**, P. **15**, 332) fliesst durch einen schwach geneigten Kanal mit HNO_3 überschichtete konz. H_2SO_4, über welche in derselben Richtung HCl-Gas streicht. Das gasförmige Produkt wird durch H_2SO_4 und H_2O geleitet, das austretende Säuregemisch weiter benutzt. Bei Versuchen im Kleinen konnten 85 % der HCl an Cl gewonnen werden.

7. Nach Donald's Verfahren (D.R.P. 45104, J. S. J. **9**, 1130) wird HCl-Gas bei 0° durch ein Gemisch von HNO_3 und starker H_2SO_4 geleitet, wobei glatt der Prozess $2HCl + 2HNO_3 = 2H_2O + N_2O_4 + Cl_2$ ablaufen soll. Die Stickoxyde werden durch Luft in HNO_3 zurückverwandelt mittelst zweier verd. HNO_3 enthaltender Vorlagen, von welchen die erste erh., die zweite auf 0° gehalten wird. Das Arbeiten bei 0° bietet jedoch keine Vortheile. Ausserdem besteht ein Mangel des Verfahrens in der grossen Menge der anzuwendenden und zu konzentrirenden H_2SO_4 und in der umständlichen Regeneration der HNO_3 zu starker Säure.

8. In ökonomischer Beziehung hängt die technische Durchführbarkeit der aufgezählten Chlorprozesse zum Theile von der vollständigen Ueberführung der gebildeten Nitrose in HNO_3 ab. Luft allein ist jedoch hierzu nicht hinreichend. Hingegen werden bei gleichzeitiger Anwendung von Luft und H_2O 92—93 % der Nitrose in HNO_3, 2 bis 3 % in N_2O_3 umgewandelt.

$3NaCl + NaNO_3$ liefern mit überschüssiger H_2SO_4 erh. Cl, NOCl und HCl, welche, durch konz. H_2SO_4 und dann durch H_2O geleitet, nitrose Säure, wässerige HCl und reines Cl liefern. Die nitrose Säure gibt mit NaCl NOCl und HCl, welche nach Beimengung von H durch erh. Platinasbest bei Ausschluss von Luft in NH_4Cl und HCl übergeführt werden, Raschen und Brock (J. S. I. **15**, 274). —

Cosnett, Bonnison und Hayes (J. S. J. **12,** 1042) wollen aus Chloriden, Permanganat und H_2SO_4 Cl gewinnen. — Beim Erh. von NaCl mit (wasserhaltigem) $FeSO_4$ im Luftstrome entweicht Cl, bei Luftabschluss HCl. Das rückbleibende Gemenge von Na_2SO_4 und Fe_2O_3 liefert, mit C erh., intermediär $Fe_4Na_6S_6$ und dieses durch das gebildete CO_2 bei Gegenwart von O Na_2CO_3 und $Fe_4Na_2S_3$, welches an der Luft wieder in $FeSO_4$ übergeht, Raymaud (D. **288,** 187).

Clemm (D.R.P. 115250, 1900) erhält Cl neben Sulfaten durch Erh. von Gemengen der Alkalichloride und Thon, Gips, Kiesel auf die Schmelztemperatur der ersteren in SO_2 + Luft oder O bei Ausschluss von H_2O nach: $2NaCl + SO_2 + O_2 = Na_2SO_4 + Cl_2$.

Loesner (P. **16,** 631) isolirt Cl aus Gasgemengen durch Absorption mittelst organischer Verbindungen, wie: Nitrobenzol, o-Nitrotoluol, Nitroxylol, Nitrocamol, Chlorbenzol, Chlortoluol, Brombenzol, Bromtoluol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, flüssige Paraffine, Monochloressigsäureäthylester, welche Cl bei gewöhnlicher T. und bei gewöhnlichem Drucke zu lösen vermögen und es bei entsprechend erhöhter T. oder vermindertem Drucke abgeben, ohne davon verändert zu werden. So löst o-Nitrotoluol bis 11 % Cl, welche der Lsg., wie angedeutet, entzogen werden können.

Gegenwärtig hat die *elektrolytische Gewinnung* des Cl in der chemischen Grossindustrie vielfach Eingang gefunden. Mac Merle (M. sc. [4] **10,** 321) theilt die hierher gehörigen Prozesse ein in solche, bei welchen Cl und NaOH Hauptprodukte sind, Elektrolyse wässeriger Lsgn. von NaCl, und solche, bei welchen Cl Nebenprodukt ist, Elektrolyse von Metallchloriden im Schmelzflusse. Zu den letzteren gehören die Verfahren von Grabau (B. **23,** R. 670), Vautin (B. **28,** R. 192), Lyte (J. S. J. **11,** 433; **12,** 155), zu den ersteren die Methoden von Spilker und Loewe (Ch. I. **1893,** 129), Marx (D.R.P. 57670), Hermite und Dubosc (D.R.P. 66089), Nahnsen (P. **11,** 728), Loewe und Knöfler (B. **23,** R. 119), Parker und Robinson (J. S. J. **13,** 250), Greenwood (Z. angew. Ch. **1892,** 432), Lesueur (D. **288,** 120), Solvay (B. **28,** R. 633; Z. angew. Ch. **1899,** 60), Heargreave und Bird (J. S. J. **1895,** 1011), Frank (P. **19,** 233), Atkins und Applegarth (B. **25,** R. 923), Castner (B. **25,** R. 179), Cohn und Geisenberger (D.R.P. 121932, **1901**). Bei der Elektrolyse von Kochsalzlösungen konkurriren eine Anzahl von Reaktionen. Von solchen führt Merle an:

1. $NaCl = Na + Cl$; $Na + H_2O = NaOH + H$;
2. $NaOH = Na + OH$; $Na + H_2O = NaOH + H$; $2OH = H_2O + O$;
3. $Cl_2 + 2NaOH = NaClO + NaCl + H_2O$; 4. $NaClO + 2O = NaClO_3$;
5. Elektrolyse von NaClO unter Bildung von NaOH, H, HClO und O;
6. Reduktion von NaClO zu NaCl; 7. Reduktion von $NaClO_3$ zu NaCl;
8. Elektrolyse von Na_2CO_3 unter Bildung von NaOH, H, CO_2, O.

Es handelt sich darum, die 1. Reaktion zur Hauptreaktion zu machen. Dies wird erreicht, indem man das an der Kathode sekundär entstehende NaOH durch Diaphragmen möglichst verhindert in den Anodenraum zu treten — Spilker und Loewe, Loewe und Knöfler, Parker und Robinson, Greenwood, Lesueur, Solvay, Heargreave und

Bird, Frank — oder Flüss. von verschiedenem SG. als Elektrolyte anwendet und die Elektroden über einander anordnet — Marx — oder indem man durch Verwendung von Hg als Kathode Na-Amalgam gewinnt, welches ausserhalb der Zelle durch H_2O zersetzt wird — Atkins und Applegarth, Castner u. A.[1]). Auf die Einzelheiten der citirten Verfahren kann hier nicht eingegangen werden. Diesbezüglich sei auf die Quellen, sowie auf folgende Besprechungen der elektrolytischen Gewinnungsarten des Cl verwiesen: Cross und Bevan (J. S. J. **11,** 963), Hempel (Ch. C. **1889,** II, 1401), Häussermann (Z. angew. Ch. **1893,** 392), Parsons (J. Am. Ch. Soc. **20,** 868), Andreoli (Engineering and Mining J. **1896,** 568), Lunge (Z. angew. Ch. **1896,** 517).

Eine Zusammenfassung sämmtlicher bis dahin in der Literatur beschriebenen technischen Verfahren der Chlorgewinnung bietet die Schrift von N. Caro, Darstellungen von Chlor und Chlorwasserstoff (Berlin 1893, im Auszuge in M. sc. [4] **10,** 485).

Technische Verflüssigung des Chlors. J. B. Hannay (D.R.P. 49742; Z. angew. Ch. **1890,** 185) verflüssigt Cl, indem er Chlorhydrat in einem geschlossenen birnenförmigen, mit Blei gefütterten Gefässe aus Eisen bis zu seiner Dissociation erwärmt und das unter dem ausgeschiedenen H_2O ausgeschiedene flüss. Cl derart in eine mit Ventil versehene Stahlflasche eintreten lässt, dass es behufs vollständiger Trocknung durch konz. H_2SO_4 zu fliessen gezwungen ist. — Die Badische Anilin- und Sodafabrik (D.R.P. 50329; Z. angew. Ch. **1890,** 185) komprimirt in einem eisernen Behälter bei $+ 50^0$ bis $+ 80^0$ Chlorgas durch Einpressen von konz. H_2SO_4 in den Gasraum, wobei der Pumpenkolben von der Säure durch gut gereinigtes Petroleum getrennt ist, und lässt das komprimirte warme Gas in eine mit einem Drucktopfe verbundene Kühlschlange eintreten, wo die Verflüssigung erfolgt. In ähnlicher Weise wird das Cl in den Werken von Pechiney in Salindres verflüss., von wo aus das flüss. Cl in Schmiedeeisenflaschen von 150 kg Bruttogewicht mit einem Inhalte von 50 kg oder 7 kg Brutto mit einem Inhalte von 4 kg versendet wird. Die Vorrichtungen zur Verflüssigung des Cl dürfen aus Schmiedeeisen, Stahl, Phosphorbronze, Messing, Kupfer, Blei bestehen, Stoffe, welche ebenso wie Gusseisen und Zink vom flüss. trockenen Cl bei gew. T. nicht angegriffen werden. Als Dichtungsmaterialien dienen Blei, Gummi und Asbest. 1 kg flüss. Cl entspricht 300 L. Gas (Fribourg, Bl. [3] **9,** 351). Das Chlor des Handels enthält ca. 0,33 Vol.-% Luft (Leduc, C. r. **125,** 571).

Flüss. Cl darf im Deutschen Reiche nur in Behältern von Schweisseisen, Flusseisen oder Gussstahl zur Beförderung mittelst Eisenbahn aufgeliefert werden. Diese Behälter müssen nach amtlicher Prüfung

---

[1]) Nur Nahnsen will unerwünschte Nebenreaktionen, wie die Bildung von O-Verbindungen des Cl, Wechselwirkung zwischen Cl und H_2O, durch Anwendung niedriger Temperatur, 0^0 bis $+ 7^0$, verhüten. — In die hier gegebene Eintheilung fügt sich das Verfahren von Lewis und Gelstharp (J. S. J. **15,** 119) insoferne nicht gut ein, als bei diesem $ZnCl_2$ in Lsg. elektrolysirt und Cl als Nebenprodukt gewonnen wird.

einen inneren Druck von 50 Atm. ohne bleibende Aenderung ihrer Form und ohne Undichtheit zu zeigen, aushalten. Diese Prüfung muss alljährlich wiederholt werden. Die höchst zulässige Füllung beträgt 1 kg Cl auf 0,9 L. Fassungsraum (§ 50 des Reichsgesetzblattes, Anlage B., Ziffer XLVI der Verkehrsordnung vom 15. November 1892). Bei Einhaltung dieser Vorschrift wird die Sicherheitsgrenze, d. i. $^2/_3$ des Probedruckes, erst beim Erwärmen der Behälter auf 90° überschritten (Lange, Z. angew. Ch. **1900,** 686).

Physikalische Eigenschaften des gasförmigen Chlors. SG. 2,491 $\pm$ 0,001 bezogen auf Luft, Leduc (C. r. **125,** 571). — Ausdehnung berechnet auf Grund seiner Affinitäts- und Valenztheorie (Z. anorg. Ch. **14,** 164), Sperber (ibid. 374). — Molekularrefraktion, Gladstone (Ch. N. **67,** 94). — Vollkommen trockenes Cl expandirt sich unter dem Einflusse dunkler elektrischer Entladungen nicht und zeigt ebensowenig, wenn es rein ist, die von Bude u. A. beobachtete Ausdehnung im violetten und ultravioletten Lichte, Shenstone (Proc. Ch. Soc. **173,** 2). Die molekulare magnetische Drehung von Cl, gelöst in CCl_4, ist 2,188; hingegen berechnet sich hierfür aus Propylchlorid 1,733, Perkin (Ch. N. **68,** 302). — Eder und Valenta (Denkschr. d. Ak. Wien, März **1899**) haben das Emissionsspektrum mittelst eines grossen Rowland'schen Konkavgitters bei 10—100 mm Druck beobachtet. Sie finden Pt als Elektrodenmaterial ziemlich widerstandsfähig, wenn das Cl trocken ist und die Elektroden nicht zum Glühen kommen. Sie finden im Allgemeinen die Angaben von Ciamician (I, 475) zutreffend. Besonders störend wirkt N. Bei 10—20 mm ist die Helligkeit erheblich kleiner als bei 30—40 mm. Die Linien in Gelbgrün, $\lambda = 5457$, 5444, 5423, 5392 AE., erscheinen bei geringen Drucken als Gruppen von 2 und 3 Linien, ebenso die in Grün, $\lambda = 5221$, 5218, 5103, 5078, und die Gruppe in Blau, $\lambda = 4819$, 4810, 4794. Charakteristisch sind die Linien $\lambda = 4132$ in Violett und $\lambda = 3860$ in Ultraviolett. Die Nebenlinie $\lambda = 3750$ zeigt bei Erhöhung des Druckes eine Verbreiterung gegen Roth hin. Die Angaben beziehen sich auf die Rowland'schen Eisenlinien des Sonnenspektrums. — Nach Angström und Palmaer (Oefvers. af K. Svenska Fet. Akad. Förh. **1893,** 389) zeigt das Cl in Ultraroth einen schwachen Absorptionsstreifen mit dem Maximum der Absorption für $\lambda = 4{,}28\ \mu$.

Physikalische Eigenschaften des flüssigen Chlors. Mittelst der im Hauptwerke (I, 474) gegebenen Formeln hat Knietsch (A. **259,** 100) die in nachstehender Tabelle enthaltenen Werthe für das SG., die Dampftension und den Ausdehnungskoeffizienten zwischen — 102 und + 146 berechnet:

Temperatur	Druck mm Hg	SG.	Ausdehnungs-Koeff.
— 102	fest		
— 88	37,5		
— 85	45		
— 80	62,5	1,6602	
— 75	88	490	
— 70	118	382	
— 65	159	273	
— 60	210	167	
— 55	275	055	0,001409
— 50	350	1,5945	
— 45	445	830	
— 40	560	720	
— 35	705	580	
— 33,6	760	575	
	in Atm.		
— 30	1,2	485	
— 25	1,5	358	
— 20	1,84	230	
— 15	2,23	100	0,001793
— 10	2,63	1,4965	
— 5	3,14	830	
0	3,66	690	
5	4,25	548	0,001798
10	4,95	405	
15	5,75	273	0,002030
20	6,62	118	
25	7,63	1,3984	0,002190
30	8,75	815	
35	9,95	683	0,002260
40	11,50	510	
50	14,70	1,3170	0,002690
60	18,60	2830	
70	23	2430	0,003460
80	28,40	2000	
90	34,50		
100	41,70		
110	50,80		
120	60,40		
130	71,60		
146	93,50		

Lange (Z. angew. Ch. **1900**, 683) beobachtete und berechnete für flüssiges Cl:

Temperatur	SG.	Volumänderung $v_0 = 1$	Mittlerer Ausdehnungs-Koeff.
— 50	1,5950	0,9207	
— 45	829	277	0,00151
— 40	709	348	3
— 35	589	420	5
— 30	468	494	8
— 25	342	572	62
— 20	216	651	5
— 15	088	733	9
— 10	4957	818	75
— 5	823	907	81
0	685	1,0000	7
5	545	096	92
10	402	196	9
15	257	300	205
20	108	409	12
25	3955	523	19
30	799	642	26
35	640	766	34
40	477	896	42
45	311	1032	50
50	141	175	9
55	2967	325	68
60	789	482	78
65	607	648	89
70	421	823	301
75	2228	2009	14
80	028	209	33
85	1821	423	51
90	602	657	76
95	374	911	402
100	134	3189	30

Nach Drugman und Ramsay (Soc. **77**, 1228) beträgt SG. bei — 33,6° 1,5071, das spezifische Vol. 0,6635, das Molekularvol. 47,04.

Atomgewicht. Im Zusammenhange mit einer Neubestimmung des AG. des N berechnet Leduc (C. r. **125**, 294) das AG. des Cl mit 35,47 für O = 16.

Chemisches Verhalten. Askenasy und V. Meyer (A. **269**, 72) haben behufs nochmaliger Prüfung der Behauptung Draper's von der photochemischen Induktion des Cl (J. pr. **37**, 103) einerseits Cl, andererseits H 3—4 Stunden lang mittelst Hohlspiegel intensiv mit Sonnenlicht beleuchtet, und dann sofort im Dunkeln zusammengebracht. Bildung von HCl konnte unter diesen Umständen nicht beobachtet werden. — Dunkle elektrische Entladungen verändern, abgesehen von der Erwärmung, weder Cl noch ein Gemenge von Cl und Br-Dampf, Vernon (Ch. N. **63**, 67). — O. Kellner (J. S. J. **11**, 354) behauptet, dass durch solche Entladungen die bleichende Wirkung des Cl erhöht

werde. — Nach Sinding-Larsen (P. **19**, 846) ist elektrolytisch abgeschiedenes Cl reaktiver als auf anderem Wege gewonnenes. Es kann daher nicht zur Darstellung von Chlorkalk verwendet werden, indem es mit dem Kalke O bildet: $Ca(OH)_2 + Cl_2 = CaCl_2 + H_2O + O$. Diese übernormale Reaktivität wird durch Erh. des Cl auf 700° bis 800° beseitigt.

Zur Darstellung von reinem *Chlorwasser* in der Kälte empfiehlt Griggi (Ph. C. **38**, 131) die Reaktion $2C_2O_4H_2 . 2H_2O + PbO_2 + CaCl_2 . 6H_2O = C_2O_4Ca + C_2O_4Pb + 12H_2O + Cl_2$.

Courmaux und Guignes (Journ. pharm. chim. [5] **23**, 238) erhielten Kryst. von *Chlorhydrat* durch Eintropfen von HCl in eine gekühlte Lsg. von ClOH, welche mittelst HgO und Cl gewonnen worden war.

Nach Kohn und O. Brien (J. S. J. **17**, 1100) löst gesättigte NaCl-Lsg.

bei	14,5°	29,0°	60°	82°
Vol. Cl von 0° und 760 mm	0,3607	0,3125	0,1332	0,0586

Umsetzung zwischen Cl und H_2O. Nach Pedler (Soc. **57**, 613; P. P. **25**, 157) ist die Umsetzung im direkten tropischen Sonnenlichte nur geringfügig, wenn auf 1 Mol. Cl nicht mehr als 100 Mol. H_2O kommen. In Lsgn. mit 150, 400, 780 Mol. H_2O auf 1 Mol. H_2O setzen sich in gleicher Reihenfolge 50%, 80%, fast die ganze Menge Cl um. Lsgn. der letztangegebenen Konz. sind identisch mit dem bei 30—38° gesättigten Chlorwasser. Nach vollständiger Umsetzung findet sich in der Flüss. neben HCl nur eine sehr geringe Menge $HClO_3$. Im hellen zerstreuten Tageslichte, an der Südseite eines Hauses in Kalkutta bildete sich mehr HClO und $HClO_3$ als im direkten Sonnenlichte. An der Nordseite des Hauses, wurde ein Theil des Cl in O-Verbindungen übergeführt und entstand kein O. Für die im direkten Sonnenlichte sich abspielende Reaktion gibt Pedler die Gleichung $H_2O + Cl_2 = 2HCl + O$, während im zerstreuten Tageslichte der Vorgang nach $H_2O + Cl_2 = HCl + HClO$, $2HClO = HClO_2 + HCl$ zusammengefasst: $4H_2O + 4Cl_2 = 7HCl + HClO_2 + O_2$ stattfinden soll. Nach Klimenko und Pekatoros (Ж. **21**, 57) wird die Zersetzung des Chlorwassers durch die Gegenwart der Chloride des H, Na, K, Mg, Ca, Sr und Ba verzögert, und zwar unter sonst gleichen Umständen durch die Chloride der Alkalimetalle mehr als durch die der Erdalkalien, und innerhalb dieser Gruppe mehr durch die Chloride der Metalle niedrigeren AG. Ausserdem nimmt die Hemmung mit der Konz. der Salzlösungen zu. Klimenko (B. **28**, 2558) erklärt die besonders starke Verzögerung seitens der HCl durch den umkehrbaren Prozess $Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$ und die der Metallchloride durch die Reaktionen $3HClO = HClO_3 + 2HCl$, $HClO_3 + MCl = MClO_3 + HCl$, d. h. durch die vermehrte Menge von HCl zu deren Bildung die Metallchloride Anlass geben. In je einer Reihe des periodischen Systems nimmt die hemmende Wirkung der Metallchloride mit steigendem AG. ab. — Gore (Proc. R. Soc. **44**, 151; Ch. N. **57**, 184; **60**, 271) stellte aus unamalgamirtem Mg und Pt in dest. H_2O ein galva-

nisches Element her, kompensirte dasselbe mit Hülfe eines empfindlichen Galvanometers und ermittelte die kleinste Menge Chlorwasser, deren Zusatz die elektromotorische Kraft des Elementes plötzlich änderte („Volta'sche Wage“). Während von im Dunkeln dargestelltem Chlorwasser ein Zusatz von 1 Vol. zu 1219 Millionen H_2O genügten, um den Potentialsprung hervorzurufen, änderte sich dieses Verhältniss zu 1 : 2,9 Millionen und 1 : 9,3 Millionen bei der Prüfung desselben Chlorwassers, nachdem es kürzere und längere Zeit der Einwirkung des Sonnenlichtes ausgesetzt gewesen. Er unterscheidet dementsprechend eine Periode der raschen Abnahme und eine darauf folgende der langsamen Zunahme der Energie des Chlorwassers und nimmt an, dass in der ersten Cl unter Bildung von HCl, HClO, $HClO_3$ auf H_2O einwirkt, in der zweiten sich HClO und $HClO_3$ unter Bildung von HCl und H_2O_2 zersetzen, bis schliesslich nur mehr HCl und H_2O_2 vorhanden seien. Vom Ende der ersten Periode ab, vermöge anscheinend die Lsg. und vielleicht ebenso ein Gemenge von 6 HCl + HClO + $HClO_3$ Sonnenenergie zu absorbiren wie die grüne Pflanze. — Jakowkin (B. **30**, 518; Ж. **32**, 673) zeigt, dass die Leitfähigkeit von sehr verd. Chlorwasser der einer wässerigen HCl von entsprechender Konz. gleichkomme, so dass man annehmen könne, es verlaufe unter diesen Umständen die Reaktion Cl_2 . Aq = (HCl + HClO)Aq. Schüttelt man die Lsg., mit CCl_4, welches Cl, nicht aber HCl und HClO löst, so findet Konstanz des Theilungsverhältnisses nur für den jeweils frei vorhandenen Antheil des Cl statt. Ein Zusatz von 0,5—0,1 normaler HCl verhindert die Umsetzung des Cl mit H_2O fast vollständig. Bei Gegenwart von mehr H_2O entstehe HCl_3, auf dessen Bildung aus der Vermehrung der Absorption des Cl und der Verkleinerung des Vertheilungskoeffizienten des Cl zwischen CCl_4 und H_2O geschlossen wird. Die Bildung von HCl + HClO verläuft endothermisch, nimmt daher mit steigender T. zu.

Nach Mixter (Sil. [3] **45**, 363) nehmen *Zuckerkohle* und *Lampenruss* beim Glühen im Cl-Strome bis 27 % Cl auf, ohne es beim nachfolgenden Erh. im Vakuum zu entlassen und ohne es an $CHCl_3$, Benzol, Alk., Ae. abzugeben, während NH_3 Spuren von Cl entzieht. Gaskohle, Graphit und Diamant nehmen unter den gleichen Umständen kein Cl auf. Cl-haltige Kohle, in beschriebener Weise erhalten, bildet beim Erh. mit Al kein $AlCl_3$. Aus alledem folgt, dass Cl von C-Arten, welche H gebunden enthalten, nicht durch Oberflächenanziehung festgehalten, sondern an Stelle von H gebunden wird.

Gautier und Charpy (C. r. **113**, 597) bestätigen zwar, dass K und Na (I, 481) und Mg von flüss. Cl nicht angegriffen werden, finden jedoch, dass sich Al darin entzündet.

Physiologisches Verhalten. Cl, in Form von Chloriden, gehört zu den für die Pflanzen unentbehrlichen Nährstoffen. Es kommt ihm jedoch keine einseitige physiologische Funktion zu, sondern es scheint zu jenen Elementen zu gehören, von welchen eine gewisse Menge zum Aufbau einer jeden pflanzlichen Zelle nothwendig ist.

Chlor und Wasserstoff.

Chlorwasserstoff.

Vorkommen. Neben SO_2 in den Abgasen der Ringofenziegeleien und mit diesem die Vegetationsschädlichkeit derselben bedingend, Winkler (Z. angew. Ch. **1896,** 370).

Bildungsweise und Darstellung. Nach V. Meyer (B. **26,** 428) findet die Explosion von Chlorknallgas zumeist zwischen 270 und 430° statt. Häufig tritt sie auch bei 193° ein, wenn die damit gefüllten Glaskugeln in siedendes Dimethylanilin getaucht werden, relativ selten — 2mal bei 40 Versuchen — wenn statt Dimethylanilin Anilin verwendet wird. Demnach scheint die Explosionstemperatur theils von minimalen Beimenguugen, theils von der Beschaffenheit der Glasoberfläche abzuhängen. In jenen Fällen, wo siedendes Anilin keine Explosion hervorgerufen hatte, war bloss ein geringer Theil des Chlorknallgases in HCl übergegangen. — Nach Gautier und Helier (C. r. **124,** 1128, 1267) blieb ein Gemenge gleicher Vol. von reinem Cl und H, sowohl trocken als auch feucht im Dunkeln durch 15½ Monate vollkommen unverändert, und beim Lichte einer Kerze hatten sich nach 10 Tagen bloss Spuren von HCl gebildet. Weisses Licht wirkt auf das Gemenge ganz anders ein als die Wärme. Bei Einwirkung dieser stellt sich, falls die T. durch die Reaktion selbst nicht erhöht wird, bald — häufig in weniger als ½ Minute — eine Grenze der Bildung von HCl ein. Licht erniedrigt bedeutend den Reaktionspunkt. Aber selbst bei Sonnenlicht wird, falls keine Explosion eintritt, erst nach mehreren Minuten, bei schwächerem Lichte erst nach Stunden das Maximum der Aktivität erreicht und die Reaktion wird durch die entstandene HCl zwar verlangsamt, aber nicht begrenzt. Die Reaktion nähert sich langsam der vollständigen Verbindung und wird schliesslich vollständig. Ueberschuss von H oder Cl oder auch Feuchtigkeit beschleunigen die Reaktion. — Bedeutung des H_2O bei Bildung von HCl aus belichtetem Chlorknallgas, Storch (O. **19,** 1).

Die elektromotorische Kraft der Chlorknallgaskette rührt nach Akunoff (Z. Elektroch. **7,** 354) von der direkten Bildung des HCl aus H und Cl her. Denn aus dem von ihm zwischen 0° und 36° bestimmten T.-Koeffizienten der Kette, 0,000855, und ihrer elektromotorischen Kraft lässt sich die Bildungswärme der HCl mittelst der Formel von Helmholz in guter Uebereinstimmung mit der Beobachtung berechnen. Würde, wie E. Müller annimmt, die elektromotorische Kraft von der Bildung von H_2O aus H und der durch Cl gebildeten HClO herrühren, dann müsste die Rechnung einen von der Bildungswärme verschiedenen Werth ergeben. Vergl. dagegen E. Müller (Z. Elektroch. **7,** 750).

Bei der Darstellung von HCl-Gas durch Eintropfen von konz. H_2SO_4 in konz. Salzsäure setzt Vandenberghe (Maandbl. naturw. **22,** 35) letzterer $FeSO_4$ zu, weil die käufliche Säure immer Cl (und $FeCl_3$) enthält. Bei dieser Gelegenheit bemerkt er, dass HCl-Gas infolge von

Oxydation immer Jodkaliumstärkepapier bläut. Daher muss zur Prüfung auf freies Cl die wässerige Lsg. des Gases verwendet werden.

Behufs Ueberführung von Cl in HCl lässt R. Lorenz (Z. unorg. Ch. **10,** 74) ersteres gemengt mit H_2O-Dampf über schwach rothglühende Holzkohle streichen. Der Prozess $Cl_2 + H_2O + C = 2HCl + CO$ verläuft, was die Bildung von HCl anbelangt, so glatt, dass das Produkt mit Jodkaliumstärkepapier keine Cl-Reaktion gibt. Lorenz hält ihn für technisch ausführbar und geeignet, das bei elektrolytischen Betrieben in immer steigender Menge als Nebenprodukt auftretende Cl in HCl überzuführen und den Ausfall an HCl zu decken, welcher durch Verdrängung des Leblanc-Sodaprozesses durch das Solvay'sche Verfahren der Sodafabrikation einzutreten droht. Nach Naumann und Mudford (B. **30,** 347; Z. angew. Ch. **1897,** 197) verläuft der von Lorenz angegebene Prozess, und zwar exotherm, nach $C + 2H_2O + Cl_2 = 4HCl + CO_2$, wird CO_2 sekundär durch C zu CO reduzirt und verläuft bei Gegenwart von überschüssigem H_2O-Dampf, wie dies bei den Versuchen von Lorenz der Fall war, nebenher der Wassergasprozess.

Physikalische Eigenschaften des HCl-Gases. D = 1,2692, bezogen auf Luft, Leduc (C. r. **125,** 571). — Biltz (O. **10,** 354) vermochte bei — 77,1° die DD. der HCl nicht genügend genau zu ermitteln, um entscheiden zu können, ob die Säure bei dieser T. ein komplexes Mol. bildet.

Nach Angström und Palmaer (Oefvers. af K. Svenska Fet. Akad. Förh. **1893,** 389) zeigt HCl einen stärkeren Absorptionstreifen mit dem Maximum der Absorption für $\lambda = 3,41\ \mu$, übereinstimmend mit dem von Julius (Verh. d. Akad. van Wet. Amsterdam **1892,** Deel I, Nr. 1) gefundenen Maximum der Strahlung für in Cl brennenden H.

In Aethyl- oder Isamylalkohol gelöstes HCl, welches bei gew. T. auf diese Lösungsmittel nur sehr langsam einwirkt, zeigt die molekulare magnetische Drehung der Polarisationsebene 2,245° bezw. 3,324°, in Wasser gelöstes 5,068°, Perkin (Ch. N. **68,** 302; vergl. Ch. N. **60,** 253). Nach Schönrock (O. **11,** 753) hat sich die von Ostwald (Soc. **59,** 198) gemachte Annahme, dass diese von Perkin beobachtete Abweichung durch die elektrolytische Dissociation der in H_2O gelösten HCl bedingt sei, nicht bestätigt. Derselbe (O. **16,** 29) konstatirt, dass die elektromagnetische Drehung der Polarisationsebene durch HCl, gelöst in H_2O, Aethylalkohol, Amylalkohol und Amyläther mit steigender Konz. zunimmt und bestätigt, dass die Werthe je nach dem Lösungsmittel erheblich von einander abweichen.

Physikalische Eigenschaften der verflüssigten HCl. Die Verdampfungswärme des flüss. HCl wurde von Tsuruta (P. Mg. [5] **35,** 435) aus den Angaben von Ansdell (I, 486) über das Volum des gesättigten Dampfes beim Verflüssigungspunkte und das Volum des flüss. HCl berechnet:

Temperatur	4	9,25	13,8	18,1	22	26,5°	
Verdampfungswärme	61,02	64,99	65,77	65,33	63,51	60,02	cal.
Druck	29,8	33,9	37,57	41,8	45,75	51	Atm.

Temperatur	33	39,4	44,8	48	49,9	50,56°
Verdampfungswärme	53,17	45,18	35,79	30,08	23,49	— Cal.
Druck	58,85	66,95	75,2	80,8	84,75	85,33 Atm.

Wässerige Chlorwasserstoffsäure und Hydrate der Chlorwasserstoffsäure. Volumgewicht von Salzsäure verschiedener Konzentration nach Lunge und Marchlewski (Z. angew. Ch. **1891,** 133):

HCl %	D_4^{15} (Luftleere)	Aenderung von D für ± 1°	HCl %	D_4^{15} (Luftleere)	Aenderung der D für ± 1°
1,52	1,0069	0,00015	22,89	1,1150	0,00044
2,93	1,0140	17	25,18	1,1271	46
5,18	1,0251	20	27,75	1,1405	53
7,84	1,0384	24	29,35	1,1490	54
9,99	1,0491	27	31,28	1,1589	56
12,38	1,0609	32	33,39	1,1696	57
15,84	1,0784	33	35,36	1,1798	57
17,31	1,0860	35	37,23	1,1901	58
18,36	1,0914	37	39,15	1,2002	59
20,29	1,1014	42			

Bei Beobachtungen zwischen 13° und 17° sind die gefundenen Volumgewichte auf 15° zu reduziren, indem die nachstehenden Werthe bei Beobachtungen unter 15° für je 1° abgezogen, oberhalb 15° zugezählt werden:

D	1,00—1,040,	1,041—1,085,	1,086—1,120,	1,121—1,155
Korrektion	0,0002	0,0003	0,0004	0,0005

D	1,156—1,200
Korrektion	0,0006

Die graphische Darstellung der obigen Ergebnisse ergibt eine Kurve von sehr regelmässigen von dem einer Geraden kaum merklich abweichenden Verlaufe im Gegensatze zu dem aus Kolb's Versuchen sich ergebenden Diagramm, welches bedeutende Unregelmässigkeiten aufweist.

Dichte von wässeriger Salzsäure stärkerer Konzentration, Pickering (B. **26,** 277; Ch. N. **67,** 129):

% HCl	D_{15}^{15}	% HCl	D_{15}^{15}	% HCl	D_{15}^{15}
44,345	1,21479	39,831	1,19703	19,688	1,09675
43,136	1,21076	37,596	1,18687	14,788	1,07255
41,901	1,20430	34,464	1,17138	6,382	1,03150
41,212	1,20204	25,260	1,12479		

Flüchtigkeitskoeffizient für verd. HCl, Warder (Ch. N. **62,** 17). — Zur Theorie der Absorption von HCl in den Leblanc-Sodafabriken, Hurter (J. S. I. **8,** 861).

Nach Pickering (B. **26**, 277) kryst. aus Salzsäure mit 43,93 % bis 48,81 % HCl bei — 26,25° bis — 17,5° das Dihydrat, aus Lsgn. mit 25,10—42,49 das Trihydrat der HCl bei — 80° bis — 25,65°. Von 1,20—23,89 % HCl bildet sich nur Eis, und zwar bei der konzentrirtesten Lsg. bei — 79,5°. Die beste Ausbeute an Trihydrat liefert eine Lsg. mit 40,8 % HCl, welche angenähert nach $HCl + 3H_2O$ zusammengesetzt ist. Die Existenz dieses Trihydrats wird auch durch einen Knick der Dichtekurve angezeigt, welcher der Zusammensetzung $HCl + 3H_2O$ entspricht. Eine geringe Krümmung der Kurve auf der Strecke zwischen 25 und 40 % deutet auf die Existenz des Hexahydrates mit 25,42 % HCl hin, welche sich auch im Gange der Kurve für die Lösungswärme des HCl nach den Bestimmungen von Berthelot und von Thomsen angedeutet findet. Vorläufig reicht das Material für den Nachweis des Hexa-, sowie auch des Okto- und Dekahydrates noch nicht aus.

Chemisches Verhalten. Nach Akunoff (Z. Elektroch. **7**, 354) tritt bei Elektrolyse von 3fach normaler Salzsäure schon bei 1,3 bis 1,5 Volt deutlicher Chlorgeruch auf. Damit allein erscheine bereits die von E. Müller (Z. Elektroch. **6**, 573) gemachte Annahme widerlegt, das Entladungspotential des Cl liege, bezogen auf H = 0, höher als 1,7.

Mellor (Proc. Ch. Soc. **16**, 221; Soc. **79**, 216) findet gegen Bunsen und Roscoe, dass durch Elektrolyse von Salzsäure kein reines Gemenge von H und Cl erhalten wird, sondern sich unter den günstigsten Bedingungen 0,009 % O im entwickelten Gase vorfinden. Die Absorption von Cl durch den Elektrolyten verläuft in zweierlei Weise je nach der Konz. der HCl. Ist diese geringer als $\frac{n}{5}$, so nimmt die absorbirte Menge des Cl in dem Maasse ab, als die Konz. bezüglich HCl zunimmt. Die Erklärung hierfür ergibt sich aus einer Arbeit von Jakowkin (B. **30**, 518), derzufolge die Einwirkung von Cl auf H_2O im Dunkeln eine trimolekulare ist: $Cl_2\,aq \rightleftarrows (\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + HOCl)\,aq$. Die Zahl der $\overset{+}{H}$- und $\overset{-}{Cl}$-Ionen wird durch Hinzubringen von HCl erhöht und in Uebereinstimmung mit Nernst's Vertheilungsgesetz die Zahl der vom Cl_2 herrührenden Ionen damit verringert, somit die Löslichkeit des Cl heruntergedrückt. Ist hingegen die Konz. der HCl grösser als $\frac{n}{5}$, so wächst der Betrag des absorbirten Cl (λ) mit der Menge des HCl(p) nach $\lambda = 0{,}07\,p + 1{,}528$. Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Mellor die Bildung einer Verbindung von HCl mit Cl, etwa HCl_3, an. Ein scharf definirter Uebergangspunkt zeigt sich nicht, weil die Phasen $\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl} + HCl_3$ etc. gleichzeitig in der Lsg. existiren. — Volumetrische Elektrolyse von HCl, Vorlesungsversuch, L. Meyer (B. **27**, 850).

Gutmann (A. **299**, 267) findet gegen Baker (Soc. **1894**, 611), dass vollkommenste Trockenheit die Vereinigung von HCl mit NH_3 nicht verhindert, wohl aber verlangsamt, und dass auch vollkommen

trockenes NH_4Cl beim Verdampfen vollständig dissociirt. Vergl. Baker (Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. 193, 99; Soc. **73,** 422).

Zwischen Cu, Cu_2Cl_2, H und HCl stellt sich nach Ribalkin (Bl. Petersb., N. F. **1,** 279; Ch. Z. **14,** 125) zwischen 230° und 440° nach 9 Stunden ein Gleichgewichtszustand ein, nicht aber unter 230°. Bei 230° beträgt die Menge des durch Cu zerlegten HCl 93% dementsprechend auch die Menge des durch H aus Cu_2Cl_2 nach 18 Stunden gebildeten HCl 5%. Bei 440° beträgt die Menge des mit Cu umgesetzten HCl 66%, des aus H und Cu_2Cl_2 gebildeten 35%. Dazwischen scheint die Kurve sehr nahe linear zu verlaufen. — Die Wirkung des HCl auf Ag beginnt bei 117° und erreicht ihr Maximum bei 200°, bei welcher T. die umgekehrte Reaktion einzutreten beginnt. Diese Temperaturdifferenz ist kleiner als die entsprechende beim Cu, vielleicht im Zusammenhange mit den verschiedenen Bildungswärmen (7 und 10 Cal.). Die Reaktionsgeschwindigkeit, grösser beim Cu als beim Ag, dürfte von der Wärmeentwickelung bei Einwirkung von HCl auf die Metalle beeinflusst sein, Ribalkin (Bl. Petersb. N. F. **2,** 165). Bezüglich des Gleichgewichtes der Reaktion $H_2 + 2AgCl = 2Ag + 2HCl$ siehe auch Jouniaux (C. r. **132,** 1270, 1558). — Nach Gerock soll rohe Salzsäure Se enthalten und dann Cu lösen, indem Se als Cl-Ueberträger wirkt, und soll hierbei (As-haltiges) Selenkupfer hinterlassen (P. C. **34,** 300).

Nitrate werden durch HCl-Gas bereits in der Kälte angegriffen, in der Wärme vollständig in Chloride übergeführt, Pyrophosphate gänzlich unverändert gelassen, aus Pyroarseniaten wird beim Erh. im HCl-Gasstrome sämmtlicher As verflüchtigt und Vanadinsäure durch HCl-Gas in der Wärme aus ihren Salzen vollständig verdrängt, Smith und Hibbs (J. Am. Soc. **17,** 612). — Ditte und Metzner (C. r. **115,** 936) stellen angesichts gegentheiliger Angaben fest, dass sich Sb in wässeriger HCl an sich nicht löst, dass dies jedoch in merklicher Weise geschieht, wenn O mitwirkt.

Die Chloride der Alkalien und Erdalkalien verlieren, mit organischen Säuren geglüht, im ersten Stadium der Operation einen bedeutenden Theil ihres Cl; durch Zusatz von 5% der organischen Substanz an Na_2CO_3 wird der Chlorverlust selbst bei $MgCl_2$ vollständig vermieden, Davies (J. S. J. **20,** 98).

Nach Mallet (Am. **25,** 430) löst sich der Luft ausgesetzt gewesener Platinmohr in starker HCl bei gew. T. zu Platinchlorid.

Chlor und Sauerstoff.

Unterchlorige Säure.

Bildung und Zersetzung von Hypochloriten und freier unterchloriger Säure. Einwirkung von Cl auf kalte Natronlauge mit bis ca. 10% NaOH liefert fast ausschliesslich NaOCl und NaCl neben sehr wenig $NaClO_3$, von da ab bis zu einer 27% NaOH, $NaClO_3$ in steigender Menge; aber selbst bei der konzentrirtesten Lauge,

welche untersucht wurde, ist das in Hypochlorit übergeführte Cl etwa das 16½fache des in Chlorat übergeführten gewesen. Die Hypochloritlösungen zersetzten sich auch im Dunkeln unter Bildung von Cl und O. Die Zersetzung durch das Licht nimmt mit der Brechbarkeit der Strahlen zu. Bei 100° im Dunkeln ist eine Hypochloritlösung am stabilsten, wenn sie einen Gehalt an Salzen von etwa 0,4 % aufweist. Bis 1,6 % nimmt die Zersetzung mit steigender Konz. zu, dann ab. Konz. Lsgn. zersetzen sich erst nach $3NaClO = NaClO_3 + 2NaCl$, und während die Menge des gebildeten $NaClO_3$ wächst, beginnt die Reaktion $2NaClO = 2NaCl + O_2$. Beide Prozesse sind unabhängig von einander (Jyotibhushan Bhaduri, Z. anorg. Ch. **13**, 385).

Nach Oettel (Z. f. Elektrotechn. und Elektroch. **1895**, 354, 474) wird in neutralen Lsgn. von KCl vorwiegend KClO durch Elektrolyse gebildet bis zu einer Maximalkonzentration von 12,7 g bleichenden Cl im L. Von da ab erzeugt weitere Stromzufuhr bloss $KClO_3$. Hingegen entsteht in alkalischer Lsg. des KCl ausschliesslich $KClO_3$. Aehnlich wie Alkalizusatz wirkt höhere T. Grössere Stromdichte an der Kathode wirkt durch Verringerung der Reduktion von bereits gebildetem KClO günstig auf die Hypochloritausbeute. Aehnlich verläuft die Elektrolyse von NaCl-Lsgn., doch wirkt NaOH noch stärker chloratbildend als KOH. — Wohlwill (Z. Elektroch. **5**, 52) schliesst aus den von ihm beobachteten Zersetzungsspannungen, dass bei Elektrolyse von Alkalichloridlösungen bei gew. T. und bei getrennten Elektroden primär Cl entsteht und erst dieses auf rein chemischem Wege sekundär die Hypochlorite erzeuge. — Nach Sieverts (Z. Elektroch. **6**, 364) beruht die besonders hohe Bleichwirkung elektrolytisch dargestellter Bleichlaugen auf ihrem Gehalte an freier HClO, welcher nach Elektrolyse einer $CaCl_2$-Lsg. grösser sei als nach der einer Alkalichloridlösung. In ersterer betrage er beinahe die Hälfte der gesammten HClO, während freies Cl fast nicht vorhanden sei. In der elektrolytisch gewonnenen Bleichkalklauge gehe die freie HClO bald in $HClO_3$ über, in den elektrolysirten Alkalichloridlösungen sei sie beständiger. — Brochet (C. r. **131**, 340; Bl. [3] **23**, 726) hält es wegen der unvermeidlichen Reduktion von Hypochlorit an der Kathode für ausgeschlossen, von Chloridlösungen direkt durch Elektrolyse zu einer konz. Lsg. von Hypochloriten der Alkalien und Erdalkalien zu gelangen. — Nach Thomsen (J. pr. [2] **59**, 244) halten sich Lsgn. von NaClO bei Gegenwart von freiem Alkali und solche von freier HClO durch mehrere Tage unverändert, zersetzen sich jedoch merklich von Stunde zu Stunde, wenn freie Säure zugegen.

Konstitution. Zur Erklärung der schwach saueren Eigenschaften, der Oxydirbarkeit, grossen Zersetzlichkeit und Dissociation zu OH und Cl nimmt Vorländer (B. **34**, 1632) für die unterchlorige Säure die Formel $H . O . \ddot{Cl}$ an.

Verwendung von Hypochloriten. Nach Clayton (J. S. J. **15**, 321) bieten sie anderen Desinfektionsmitteln gegenüber den Vortheil, dass sie Proteïne nicht koaguliren. wodurch der Einschluss von lebenden Bakterien und Sporen im Gerinnsel verhütet wird. Hingegen ist ihre antibakterielle Wirkung keine sehr kräftige. Eine 1 %ige Lsg.

von NaClO tödtete die Sporen vom Bacillus anthracis im Verlaufe von 24 Stunden nicht, sondern schwächte sie bloss. Von einer 2,5%igen Lsg, wurden sie in 30 Minuten, von einer 5%igen innerhalb 1 Minute getödtet. Nichtsdestoweniger sind minimale Zusätze von Hypochloriten zur Desinfektion von Genusswässern vielfach empfohlen worden. Ihr Ueberschuss wird durch Natriumthiosulfat oder Natriumsulfit beseitigt.

Chlorperoxyd.

Die Explosion von Knallgas pflanzt sich in einer Mischung von 53,5 % ClO_2 und 46,5 % O mit einer Geschwindigkeit von 1065 m, in einer solchen von 64 % ClO_2 und 36 % O mit einer Geschwindigkeit von 1126 m in der Sekunde fort, Dixon und Harker (Ch. N. **73**, 139; Soc. **69**, 789. — Bei der Explosion von CO mit selbst überschüssigem ClO_2 bleibt ein Theil von jenem unoxydirt, und zwar um so mehr je trockener das Gasgemenge, Dixon und Russell (Proc. Ch. Soc. **1896/7**, Nr. 179, 99). — ClO_2 und KOH reagiren in äquimolekularen Mengen nicht momentan auf einander. Die Hauptreaktion $2ClO_2 + 2KOH = KClO_2 + KClO_3 + H_2O$ ist wegen des steten Gehaltes des ClO_2 an Cl und wegen Zerfalles eines kleinen Theiles des ClO_2 in seine Komponenten von den Nebenreaktionen $Cl_2 + 2KOH = KClO + KCl + H_2O$ und $2ClO_2 = Cl_2 + 2O_2$ begleitet. Mit überschüssigem KOH vollzieht sich die Reaktion schneller, mit K_2CO_3 sehr langsam. Mit Na_2O_2 reagirt ClO_2 nach: $2ClO_2 + Na_2O_2 = 2NaClO_2 + O_2$; A. Reychler (Bl. [3] **25**, 659). — Bezüglich der Sterilisation von Trinkwasser mittelst ClO_2 nach Bergé siehe A. Reychler (Bl. [3] **25**, 665).

Chlorsäure.

Technische Gewinnung von Chloraten. Während die Umsetzung des durch Einleiten von Cl in Kalkmilch neben $CaCl_2$ entstehenden $Ca(ClO_3)_2$ mit KCl zu $KClO_3$ führt, von welchem nach Hammil, Wylde und Auer (E. P. **1888**, Nr. 15097) nach Abkühlung auf — 18° bloss 13,5 g in L. verbleiben, wird zur Gewinnung von $NaClO_3$ nach möglichster Entfernung des $CaCl_2$ durch Kryst. und durch Ausfällung als Calciumoxychlorid mittelst Aetzkalk das $Ca(ClO_3)_2$ mit Na_2SO_4 umgesetzt, worauf ein Theil des NaCl durch Eindampfen und Aussoggen entfernt und aus der Lauge das Chlorat durch Abkühlung ausgeschieden wird, Pechiney (D.R.P. 15493), Grossmann (J. S. J. **15**, 128). Mittelst $BaCl_2$ kann aus dem Natriumchlorat $Ba(ClO_3)_2$ gewonnen werden und in ähnlicher Weise $(NH_4)ClO_3$ (Grossmann). — Rationeller scheint es, zur Gewinnung der Chlorate nach Muspratt und Eschellmann (D.R.P. 27729) von einer aus MgO und Cl gewonnenen Magnesiumchlorat-Rohlauge auszugehen und nach Entfernung von etwa 1/5 des darin enthaltenen $MgCl_2$ aus derselben durch Alkalihydroxyde oder -karbonate Alkalichlorate u. s. w. zu gewinnen. — Das von Hargreaves, Bird, Best und Brock (J. S. J. **15**, 113) vorgeschlagene Verfahren der Chloratgewinnung mittelst Na_2CO_3 und Cl hält Grossmann (l. c.) wegen des zu hohen Werthes der Karbonate

nicht für ökonomisch. Siehe auch Hargreaves (P. **18**, 497). — Moore (D.R.P. 117664) gewinnt Chlorate neben Borsäure durch Behandlung von Rohboraten mit Cl, z. B. $3(Ca_2B_4O_8 \cdot 3H_2O) + 6Cl_2 + 9H_2O = 12H_3BO_3 + 5CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2$.

Bei Anwendung von $NaHCO_3$-Lsg. als Anoden-, NaCl-Lsg. als Kathodenflüssigkeit und Trennung beider durch ein Diaphragma erzeugt nach Vaubel (Ch. Z. **22**, 331) der Strom an der Anode bei 60° bis 70°, einer Stromdichte von 5—10 Amp. pro 1 m^2 und bei einer Spannung von 4—5 Volt fast reines $NaClO_3$: $NaCl + 6NaHCO_3 = NaClO_3 + 6CO_2 + 6Na + 3H_2O$; Stromausbeute in Bezug auf $NaClO_3 = 50\%$, in Bezug auf $NaOH = 90\%$. Bei niedriger T. hingegen entsteht vorwiegend NaClO. — Elektrolyse von alkalischen Lsgn. der Alkalie- und Erdalkalichloride führt zur Bildung von Chloraten an der Anode (siehe S. 207). — Zusatz von Kaliumbichromat beschleunigt die bei der Elektrolyse von KCl-Lsg. vor sich gehende Umwandlung von vorher entstandenen KClO in $KClO_3$ und erhöht die Stromausbeute in Bezug auf das Chlorat von 32,8 % auf 69,6 %, vermuthlich durch Behinderung oder Verminderung der Reduktion des Hypochlorits an der Kathode durch Bildung einer Haut von Chromchromat, deren Chromoxydseite der Kathode, deren — gegen Hypochlorit beständige — Chromsäureantheil der Kathodenflüssigkeit zugewendet zu denken ist, E. Müller (Z. Elektroch. **5**, 469; Z. anorg. Ch. **26**, 1). — Kellner (P. **18**, 53) gewinnt Alkalichlorat durch Elektrolyse von Alkalichloridlösungen, in welchen ein unlösliches oder schwerlösliches Metalloxyd oder -hydroxyd suspendirt ist (MgO, $Ca(OH)_2$), ohne Anwendung eines Diaphragmas. Die Oxyde und Hydroxyde sollen als O-Ueberträger wirken, ohne sich sonst an der Elektrolyse zu betheiligen.

Förster und Jorre (J. pr. [2] **59**, 53, 244; **63**, 141) fassen die Chloratbildung bei Uebersättigung von Alkali- und Erdalkalilaugen mit Cl oder auch bei der Elektrolyse von alkalischen Chloridlösungen als Oxydationsprozesse auf. Reaktionen der ersteren Art formuliren sie in Uebereinstimmung mit Lunge und Landolt (D. **259**, 47): $Ca(ClO)_2 + 4Cl + 2H_2O = CaCl_2 + 4HClO$; $2Ca(ClO)_2 + 4HClO = CaCl_2 + Ca(ClO_3)_2 + 4Cl + 2H_2O$ u. s. w. — Auf die weitläufigen Untersuchungen von Schoop (Z. Elektroch. **2**, 209), Wohlwill (ibid. **5**, 52), Sieverts (ibid. **6**, 364), Förster, Müller und Jorre (ibid. **6**, 11; Z. anorg. Ch. **22**, 1), Müller (Z. anorg. Ch. **22**, 33), Müller (Z. Elektroch. **5**, 469, 718), Tiesenholt (J. pr. [2] **63**, 30) vorwiegend über elektrolytische Bildung von Chloraten und Hypochloriten kann hier bloss hingewiesen werden. Vergl. auch S. 207.

Konstitution, siehe Vorländer (B. **34**, 1632).

Chemisches Verhalten der Chlorate. Bei der Zersetzung von chlorsauren Salzen durch Hitze können 4 verschiedene Prozesse vor sich gehen: 1. Zersetzung zu Chlorid und Rückwirkung des nascirenden O auf das Chlorid; 2. Spaltung des Chlorats in Oxyd, O und Cl und Resorption des Letzteren; 3. gleichzeitiger Ablauf von 1 und 2; 4. Chlorid und Oxyd stellen einen Gleichgewichtszustand dar in der Einwirkung von Cl und O. $KClO_3$ wird nach 1 zersetzt. Bei der Zersetzung des $Ba(ClO_3)_2$ verlaufen 1 und 2 neben einander, erstere Reaktion

exothermisch, letztere endothermisch. Höhere T. begünstigt den endothermischen Prozess. Bei der langsamen Zersetzung von $Pb(ClO_3)_2$ vollzieht sich neben der ersten auch die zweite Reaktion, diese aber 7mal so schnell wie jene; gleichzeitig wird vom gebildeten Oxyd nach $PbO_2 + Cl_2 = PbCl_2 + O_2$ Cl aufgenommen, und zwar je nach der Schnelligkeit der Zersetzung, dem Drucke, der T., Mitwirkung eines indifferenten Gasstromes in mehr oder minder grossem Umfange; bei höherer T. tritt Zersetzung von PbO_2 und Bildung von Bleioxychlorid ein. Bei langsamer Zersetzung von $Ca(ClO_3)_2$ durch Erh. überwiegt die Bildung von $CaCl_2$ und O_2 180mal gegenüber der von CaO und Cl_2, während beim $AgClO_3$ die Chloridbildung in 1,8mal grösserem Betrage stattfindet als die Oxydbildung. Die Wahrscheinlichkeit, dass die „Oxydspaltung" endothermisch verläuft, erklärt die Zunahme der neben O entwickelten Menge Cl bei heftiger Zersetzung durch höhere T. $AgClO_3$ unterscheidet sich von den vorhergegangenen Chloraten durch seine Explosivität und durch die besonders starke Nebenreaktion zwischen Cl und Oxyd, gleicht aber den Chloraten des K, Ba, Ca und Pb darin, dass kein freies Cl durch Verdrängung aus dem Chlorid entsteht; 1 % $BaSO_4$ erhöht den Betrag der Zersetzung des $KClO_3$ beim Erh., nicht wie Veley angibt, um 500, sondern bloss um 16 %, was sich durch Bildung von $Ba(ClO_3)_2$ infolge doppelter Umsetzung erklären lässt. Die katalytische Zersetzung des $KClO_3$ durch indifferente feste Theilchen ist demnach weder hier noch bezüglich der Oxyde des Mn, Fe, Co, Ni, Cu erwiesen. Sodeau (Proc. Ch. Soc. **15**, 157; **16**, 209; **17**, 149; Soc. **77**, 137, 717; **79**, 274; **79**, 939). — Die elektrolytische Reduktion von Chloraten gelingt nach E. Müller (Z. anorg. Ch. **26**, 1) nur bei Anwendung von Eisenkathoden, was für eine besondere von der Spannung unabhängige katalytische Wirkung des Fe in Bezug auf diesen Reduktionsvorgang spricht. — Versetzt man eine Lsg. von $KClO_3$ mit HCl, so nimmt durch Einwirkung direkten Sonnenlichtes die Menge der durch Luft austreibbaren J aus KJ abscheidenden Gase ab, jedoch wieder zu, wenn hierauf die Lsg. wieder einige Zeit im zerstreuten Lichte gestanden. Pendlebury und Mrs. Mac Killop (Ch. N. **68**, 267) schliessen hieraus, dass diese Gase durch Licht zersetzbare O-Verbindungen des Cl enthalten.

Nachweis von Chlorsäure und ihren Salzen. 1 oder 2 Tropfen der zu untersuchenden Lsg. werden mit 2 ccm reiner H_2SO_4 und ohne zu schütteln mit 5 Tropfen eines Reagens versetzt, welches in 100 ccm H_2O 1 g Resorcin und 10 Tropfen H_2SO_4 enthält; dabei steht die Eprouvette in kaltem Wasser. Falls nicht mehr als 2 % und nicht weniger als 0,01 mg Chlorat vorhanden, entsteht eine grüne Färbung, während Nitrate unter gleichen Umständen eine gelbliche, beim Erwärmen rothviolett werdende Flüss. liefern, Nitrite bereits in der Kälte blauviolett färben. Zum Nachweis von Chloraten neben Nitriten, werden diese vorerst durch Zusatz von NH_3 und Eindampfen zerstört; Denigès (J. Pharm. Chim. [6] **2**, 400). — Fages (A. Chim. Anal. Appl. **5**, 441) erkennt Chlorate durch die mit einer stark salpetersauren Lsg. von Strychnin eintretende Röthung; Hypochlorite, Cl, Br, HCl Nitrite verhindern die Reaktion; Jodate, Perchlorate geben die Färbung nicht, stören sie jedoch auch nicht, ebensowenig Ae.,

Chloroform, Benzol, CS_2. — Farbenreaktionen der Chlorate mit aromatischen Verbindungen, Woodruff (J. Am. Ch. Soc. **19**, 156). — Bestimmung von $HClO_3$, HClO, Cl jedes für sich und neben den beiden anderen, Jyotibhushan Bhaduri (Z. anorg. Ch. **13**, 385, 407).

Physiologisches Verhalten. Chlorate wirken auf Warmblüter giftig, hauptsächlich, weil sie Hämoglobin in eine zum Gasaustausche ungeeignete Verbindung überführen, v. Limbeck (Arch. Pathol. und Pharm. **26**, 30).

Chlorheptoxyd.

Cl_2O_7.

Von Michael und Conn (Am. **23**, 444) aus $HClO_4$ durch Zusammenbringen mit P_2O_5 in einer Kältemischung, eintägiges Stehenlassen in derselben und schliessliche Dest. bei 85^0 dargestellt.

Bei gew. Drucke ohne Gefahr destillirbares farbloses Oel vom Sied. 82^0; färbt sich beim Aufbewahren unter Zersetzung grün; explodirt durch Schlag oder bei Berührung mit einer Flamme sehr heftig; oxydirt J anscheinend zu J_2O_7.

Ueberchlorsäure.

Darstellung. 50 g gepulvertes $KClO_4$ werden aus einem Fraktionirkolben von 300 ccm aus dem Oelbade mit 75 cm langem Kühlrohre unter einem Drucke von 50—60 mm mit 150—175 g H_2SO_4 von 96—97,5 % dest. und hierbei zwischen die Wasserstrahlpumpe und die mit Eis-Kochsalz gekühlte Vorlage ein Natronkalkrohr geschaltet. Die Dichtungen werden mittelst Asbest und Wasserglas hergestellt. Die Dest. beginnt bei 135—145^0; die T. des Bades wird allmählich auf 155—160^0 und schliesslich bei Nachlassen der Dest. auf 180—190^0 gesteigert. Der Dampf der $HClO_4$ kann im Vakuum weit über die von Roscoe bei gew. Drucke mit 92^0 festgestellte Zersetzungstemperatur erh. werden. Die rohe von ClO_2 gelbliche und H_2SO_4 enthaltende Säure wird am besten sofort nach ihrer Darstellung aus dem Wasserbade unter 50—70 mm Druck rektifizirt. Bei der Badtemperatur 45 bis 65^0 gehen nun 18—20 g reine farblose Säure über. Von wesentlichem Einflusse auf die Haltbarkeit der Säure ist die Konz. der H_2SO_4. Die Anwendung einer 98%igen bringt eine gewisse Menge SO_3 ins Destillat, welche die Zersetzung fördert. Bei Verwendung von 92—93%iger geht anfangs wasserfreie $HClO_4$, später deren kryst. Monohydrat über, welches das Kühlrohr verstopft. Trotz des grossen Ueberschusses von H_2SO_4 bleibt noch $HClO_4$ im Kolben zurück, jedoch um so weniger, je mehr H_2SO_4 verwendet wird. H_3PO_4 und $H_4P_2O_7$ wirken als schwache Säuren auf $KClO_4$ nicht ein; Vorländer und v. Schilling (A. **310**, 369). — Weniger rein, aber zur analytischen Verwendung brauchbar wird $HClO_4$ von Caspari (Z. angew. Ch. **1893**, 68) nach folgendem Verfahren gewonnen. Zur kochenden Lsg. von $KClO_4$ in der 7fachen Menge H_2O wird unter Umrühren H_2SiFl_6 vom SG. 1,35 in geringem Ueberschusse hinzugefügt und bis

zur vollendeten Umsetzung weiter gekocht. Vom gelatinösen Niederschlage wird nach Erkalten durch Dekantation und Absaugen mittelst der Witt'schen Platte getrennt, Filtrat und Dekantat eingeengt, nach Erkalten etwas ausgeschiedenes K_2SiFl_6 beseitigt und ein Rest H_2SiFl_6 durch $BaCl_2$ in geringem Ueberschusse ausgefällt. Nun wird bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion und zum Auftreten weisser Nebel konz., wobei sich $KClO_4$ und $NaClO_4$ ausscheiden. Schliesslich verd. man mit gleichem Vol. H_2O, fällt Ba genau mit H_2SO_4 aus und trennt nach 1—2tägigem Stehen vom $BaSO_4$ und $BaSiFl_6$. 1 ccm dieser Säure vom SG. 1,35 hinterliess 0,023—0,047 g Rückstand. Behufs Darstellung reinster Säure kann dieses Produkt im Vakuum dest. werden. — Gleichfalls zu analytischen Zwecken (Bestimmung von K) genügend rein ist die nach Kreider (Z. anorg. Ch. **9**, 343; Sil. [3] **49**, 443) wie folgt dargestellte Säure. Im Handel erhältliches K-freies $NaClO_3$ wird in einer Glasretorte erh. bis die geschmolzene Masse langsam O entwickelt und auf dieser T. so lange erhalten, bis die Masse fest geworden, oder bis das der Gleichung $2NaClO_3 = NaClO_4 + O_2 + NaCl$ entsprechende Vol. O entwickelt ist, die Masse mit etwas mehr HCl erh., als zur Zerstörung von noch vorhandenem $NaClO_3$ nöthig ist, unter Umrühren auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, der feingepulverte Rückstand mit möglichst konz. HCl im Ueberschusse behandelt und das ausgeschiedene NaCl durch Asbest oder Platin abfiltrirt. Das Filtr. wird auf dem Wasserbade bis zum Auftreten der weissen Dämpfe des $HClO_4$ abgedampft. 1 ccm so dargestellter Säure hinterliess einen Abdampfrückstand von 0,036 g, welcher vollkommen in Alk. von 97 % lösl. war. Enthält das verwendete $NaClO_3$ K, oder ist solches während der Präparation aus dem Schmelzgefässe hineingelangt, dann wird das Schmelzprodukt nach Zerstörung des Chlorats durch HCl mit 97%igem Alk. extrahirt, welcher KCl, $KClO_4$ und NaCl ungelöst lässt, und nach Entfernung des Alkohols zur Trockene gebracht. Der gepulverte Trockenrückstand wird wie oben mit konz. HCl behandelt u. s. w. Das Kreider'sche Verfahren führt mehr als doppelt so rasch zum Ziele als das von Caspari und liefert ein Produkt, welches gleichfalls durch Vakuumdestillation zur völlig reinen Säure verarbeitet werden kann.

Eigenschaften. Sied. 39° bei 56 mm (Hg in Dampf), SG. $\frac{22}{4}$ 1,764; erstarrt nicht in CO_2-Ae.-Brei; zersetzt sich beim Aufbewahren unter Dunkelfärbung. Die dunkelgefärbte Säure bildet wie auch die reine an der Luft festes Monohydrat, welches unter Abscheidung einer amorphen bräunlichen Substanz zerfliesst. Auch die Lsg. der Säure in Chloroform färbt sich allmählich gelb und explodirt beim Aufgiessen auf P_2O_5 äusserst heftig[1]). Die Säure ist unlösl. in CCl_4 und in Benzol und reagirt mit letzteren heftig (Vorländer, v. Schilling). Sie explodirt trotz Nachdunkelns nicht beim Aufbewahren. Papier oder Holz, welche dabei verkohlen, aber sich nicht entzünden, rufen Explosion hervor. Ist mit kaltem absolutem Alk. ohne Explosion mischbar, ihn anscheinend veresternd; wird von Benzol unter Abscheidung kohliger Substanz reduzirt; bildet mit J eine Substanz, welche beim Erh. Jod

[1]) Siehe Seite 211 bei Cl_2O_7.

abgibt und Jodsäure hinterlässt; Michael und Conn (Am. **23**, 444). — Die intensive Röthung mit Aspidospermin (Fraude, B. **12**, 1558), sowie die gelbe bis rothe Färbung mit Strychnosalkaloiden kommt nach Häussermann und Sigel (B. **33**, 3598) nicht der reinen $HClO_4$ zu, sondern bloss dem Handelspräparat infolge einer diesem anhaftenden Beimengung von oxydirender Wirkung. Sie tritt auch auf, wenn die Lsg. von Aspidospermin in heisser $HClO_4$ mit einigen Tropfen Chlorwasser, Persulfatlösung u. dergl. versetzt wird.

Konstitution, siehe Vorländer (B. **34**, 1632).

Salze der Ueberchlorsäure. Die bei der Elektrolyse von Alkalichloriden über die Hypochlorite entstehenden Chlorate lassen sich zwischen Pt- oder Superoxydplatten am besten bei sauerer Reaktion der Lsg., niedriger T. an der Anode, einer Stromdichte von 4—12 Amp. und möglichst grosser Konz. der Elektrolyten zu Perchloraten weiter oxydiren. Hierbei tritt immer Ozon auf. Selbst HCl bildet unter diesen Umständen $HClO_4$. Bei Anwendung von C-Elektroden bleibt die Bildung von Perchlorat aus; Winteler (Ch. Z. **22**, 89; Z. Elektroch. **7**, 635). — Geschwindigkeit und Produkte der Zersetzung von Perchloraten und Chloraten durch Erh., Potilitzin (Ж. **20**, I, 541; **21**, 451).

Zeisel.

Brom.

i. AG. 79,96; d. AG. 79,36.

Vorkommen. In der Soole von Salsomaggiore bezw. der Mutterlauge des in den dortigen Salinen gewonnenen Salzes, Cavezzali (Boll. Chim. Farm. **36,** 577, mit Gehaltsangaben). — Br- neben J-Verbindungen unter den Fumarolenprodukten der Vesuveruption vom 3. Juli 1895, Matteucci (Rendic. Ac. Napoli [3a] **300,** 100).

Darstellung. Lsgn. von Bromiden oder von HBr werden bei 0^{0} bis $+ 7^{0}$ elektrolysirt, Nahnsen (P. **11,** 728). — Zu Ablaugen, welche Br in freiem Zustande enthalten, wird Terpentinöl zugesetzt, welches Br theils additionell, theils substitutionell aufnimmt, und nach Trennung von der Lauge mit H_2O, Alkalihydroxyd oder -Karbonat im Druckkessel erh. und so einerseits verwerthbares Cymol, andererseits HBr oder Alkalibromid erhalten, welche auf Br verarbeitet werden, Blau (P. **17,** 810). — Stassfurter Bromlaugen und ähnlich zusammengesetzte Lsgn. werden ohne Diaphragma elektrolysirt und das in Freiheit gesetzte Br durch Dest. isolirt, Kossuth (P. **20,** 500). — $MgBr_2$ enthaltende Laugen werden durch Zusatz der dem Br äquivalenten Menge flüss. Cl auf reines Br verarbeitet, Salzbergwerke Neu-Stassfurt (P. **20,** 958).

Physikalische Eigenschaften. Br kryst. aus CS_2 bei -90^{0} in feinen, wenige mm langen, dunkelkarminrothen Nadeln vom Aussehen des CrO_3, Arctowski (Z. anorg. Ch. **10,** 25), bestätigt von Wickl (Z. Oest. Apoth.-Ver. **49,** 794). — Ausdehnungskoeffizient, Sperber (Z. anorg. Ch. **14,** 374). — Nach Eder und Valenta (Denkschr. d. math.-naturw. Kl. d. Akad. d. W. Wien Juni **1899,** 1) ist das Linienspektrum des Br (in Plücker'schen Röhren mit 6 cm Durchmesser im weiteren Theile) am deutlichsten bei 8—10 mm Druck. Bei Druckverminderung sinkt die Helligkeit, bei Druckvermehrung verbreitern sich die Linien in störender Weise und zwar die einzelnen in verschiedenem Betrage. Bei niederen Drucken tritt ausser dem Linienspektrum in Violett bei λ 4300 ein kontinuirliches Spektrum auf, welches bei λ 3700 so hell ist, dass es nur von den stärksten Linien überstrahlt wird. Eine Absorption des Linienspektrums tritt, wie

Hittorf und Kroner auch bei J gefunden haben, durch die leuchtenden Br-Dämpfe nicht ein. Dieses Spektrum scheint zwischen λ 4200 und 4900 ein Minimum zu haben. Ein drittes Spektrum, welches das Linienspektrum ziemlich hell durchsetzt und wahrscheinlich den normalen Bandenspektren anderer Elemente, wie N, S, Hg entspricht, tritt bei 45 mm Druck auf. Die hellen Linien im dritten Spektrum entsprechen den von Hasselberg (I, 522) beobachteten dunkeln Linien im Absorptionsspektrum des Br. Zur Charakterisirung des Br ist besonders das Linienspektrum geeignet.

Die gelbe und rothe Färbung gewisser Br- und J-Verbindungen rührt nach Kastle (Am. **23,** 500) nur davon her, dass selbst die festen Substanzen etwas dissociirt sind, und ist nichts anderes als die Farbe der Halogene selbst. Eine Stütze dieser Annahme erblickt er in 1. der Aenderung der Farbintensität der Halogene im umgekehrten Verhältnisse ihrer chemischen Aktivität; 2. der intensiveren Färbung der weniger stabilen Halogenverbindungen; 3. der Kontinuität des Farbenwechsels der leicht dissociirbaren Halogenverbindungen wie PBr_5 beim Uebergang aus einem Aggregatzustande in die beiden anderen; 4. in der Zunahme der Intensität der Färbung beim Erh. und in ihrer auffallenden Abnahme bei starker Abkühlung. PBr_5 und CHJ_3 z. B. sind bei — 190° farblos, das rothe HgJ_2 orange, das gelbe farblos.

Der Refraktionskoeffizient des Br wurde von Rivière neu bestimmt (C. r. **131,** 671):

Ordnungs-nummer der Linien	λ μμ	Refraktionskoeffizient bei ° C.			
		10	15	20	25
22	790,9	1,6368	1,6327	1,6280	1,6226
23 (A)	758,6	394	352	305	250
24	729,0	422	379	330	276
25	701,7	453	408	358	304
26	676,5	486	439	389	335
Li-Linie	670,8	495	447	397	343
27	653,2	520	742	422	365
28	631,5	557	—	—	401
29	611,4	598	—	—	438
30	592,5	—	—	—	475
D_2	539,0	—	—	543	483

Vorher hatte Gladstone für A bei 12° 1,626 und Bleckrode für Roth bei 13° 1,571 gefunden. Aus Rivière's Beobachtungen ergibt sich ein ausserordentlich starkes Dispersionsvermögen des Br, z. B. zwischen A und D_2 bei 20° 0,037 (0,016 bei Flintglas, 0,027 bei Bromnaphthalin, 0,030 bei CS_2).

Molekulargewicht. Die von Perman und Atkinson (Proc. R. Soc. **66,** 10; O. **33,** 215) bei T. zwischen 650° und 1050° ermittelte D. des Br zeigt eine Verminderung des MG. von 160 bei 650°

auf 48,6 bei 1050° an; bei 1040° sank die Dichte mit fallendem Drucke von 76 bei 755 mm auf 71,8 bei 47,3 mm (I. 521).

Löslichkeit. Löslichkeit von Br in Wasser nach J. W. Winkler (Ch. Z. **23,** 687).

a) Flüssiges Br.

°C.	100 Gew.-Th. H_2O lösen Gew.-Th. Br	1 Gew.-Th. Br löst sich in Gew.-Th. H_2O
0	4,167	24,00
10,34	3,740	26,74
19,96	3,578	27,94
30,17	3,437	29,10
40,03	3,446	29,02
49,85	3,522	28,39

Bei Gegenwart von Bromhydrat löst sich 1 Theil Br erst in 42,39 Theilen H_2O von 0°.

b) Bromdampf
(löst sich proportional dem Drucke).

°C.	Druck in mm	Absorptions-koeffizient	°C.	Druck in mm	Absorptions-koeffizient
0	56—13	60,53	50,25	274—53	6,50
9,94	89—16	35,22	60,04	374—46	4,84
20,64	138—9	20,87	69,98	154—54	3,82
30,38	179—12	13,65	80,22	396—74	2,94
40,31	229—26	9,22			

Die durch die T. verursachte Aenderung des Absorptionskoeffizienten des Br-Dampfes unterliegt der von Winkler (O. **9,** 171) aufgestellten Gesetzmässigkeit $\frac{\beta_0 - \beta_t}{\beta_0} = \frac{\mu_0 - \mu_t}{\mu_0} \cdot \frac{\sqrt[3]{m}}{k}$, worin m das MG., β_0 und β_t die Absorptionskoeffizienten bei 0° und t°, μ_0 und μ_t die innere Reibung bei 0° und t° und k eine Konstante, welche, aus den Absorptionskoeffizienten bei 0° und 20° abgeleitet, für Br 3,675 beträgt. Von flüss. Br löst sich in H_2O nur so viel, als dem Absorptionskoeffizienten und der Tension des Br-Dampfes entspricht. — Oberhalb der kritischen T. des CS_2 scheint sich eine gewisse Menge Br in dessen Dampf zu lösen, ohne Absorptionslinien im Spektrum auftreten zu lassen. Ist über diese Grenze hinaus ein Ueberschuss von Br vorhanden, so existirt dieser als freier Br-Dampf und zeigt dann die charakteristischen Linien, Wood (O. **19,** 689). — Br wird unter gleichen Umständen (siehe S. 201) von Zuckerkohle und Lampenruss in weit

geringerer Menge aufgenommen als Cl, bloss 1,49 %, Mixter (Sil. [3] 363).

Chemisches Verhalten. Blau (M. **17**, 547) liess Br im Dunkeln auf eine konz. Lsg. von NaCl einwirken und entfernte freies Halogen durch einen raschen Luftstrom. Die Flüss. blieb neutral, demnach war keine von den Reaktionen $Br_2 + H_2O = HBr + HBrO$, $Br_2 + 2H_2O = 2HBr + H_2O_2$, $2Br_2 + 2H_2O = 4HBr + O_2$ eingetreten. Aus dem in der Lsg. vorgefundenen an Na gebundenen Cl und Br hat er das Verhältniss der Affinitätskonstanten K^2 für Cl und Br berechnet. Es nimmt mit steigender T. sehr stark ab, z. B. K^2 bei 12—13° 74349, bei 16—17° 60556. Der Verdünnungsgrad der Lsg., sowie die Aenderung des Metalls in der Kombination Me, Br, Cl scheinen ohne grossen Einfluss auf K^2 zu sein. Wegen der in nicht übersehbarer Weise möglicherweise mitspielenden Reaktionen $NaCl + x\,Br \rightleftarrows NaClBr_x$ und $NaCl + Br_2 \rightleftarrows NaBr + ClBr$ ist K^2 nicht als feststehender Ausdruck für das Verhältniss der Affinität zweier Elemente zu einem dritten anzusprechen, wenn auch diese Nebenreaktionen nicht sehr ins Gewicht fallen dürften. — Br, in CCl_4 gelöst, wirkt bei gew. T. auf NaCl gar nicht ein, Lazarew (Ж. **22**, I, 383). — Mg wird von flüss. trockenem Br auch bei jahrelanger Berührung nicht angegriffen, Al entzündet sich sofort damit. Mit wässerigem Br entwickeln Mg und Al H und bilden nach einiger Zeit Oxybromid. Zn, Fe, Cu lösen sich in Bromwasser ohne Gasentwickelung; Gautier und Charpy (C. r. **113**, 597).

Elektrolyse der Bromide der Alkalimetalle, Sarghel (Z. Elektroch. **6**, 149).

Brom und Wasserstoff.

Bromwasserstoff.

Darstellung und Bildungsweise von gasförmiger Bromwasserstoffsäure. Fileti und Crosa (G. **21**, 64) lassen Br zu einem Gemenge von amorphem P, Sand und H_2O tropfen und leiten das entwickelte HBr-Gas durch einen Trockenthurm, welcher mit rothem P innig gemengten und mit konz. wässeriger HBr befeuchteten Asbest enthält. — Gassmann (Schw. Wochenschr. f. Pharm. **31**, 107) empfiehlt die bereits von Beckurts, Hirsch, Schmidt angegebene Paraffinmethode. Er lässt zu 500 g Paraffinum liquidum und 50 g in Scheiben geschnittenem P unter Vermeidung übermässiger Erwärmung 385 g Br und hierauf, solange der Kolbeninhalt noch warm, 10 ccm H_2O tropfen. Die HBr wird durch Ueberleiten über feuchten P von Br befreit. — Kastle und Bullock (Am. **18**, 105) erhalten HBr-Gas durch Einwirkung von Br auf in Xylol oder Kerosen gelöstes Naphthalin, Vandenberghe (Maandbl. naturw. **22**, 35) durch Auftropfen von konz. wässeriger HBr auf P_2O_5. — Nach Kastle und Batty (Am. **20**, 159) wird durch das Sonnenlicht bei 200° die Vereinigung von H und Br, welche im Dunkeln bei dieser T. sehr träge erfolgt, bedeutend

beschleunigt und auch bei 100° noch merklich beeinflusst. — Newth (Ch. N. **64,** 215) bewirkt die unmittelbare Vereinigung von H und Br, indem er H durch Br von 60° und dann über eine glühende Platindrahtspirale leitet. An dieser tritt oft eine Flamme auf, welche sich jedoch nie bis in das Br-Gefäss erstreckt. Zwischen diesem und der Spirale ist ein Pfropf aus Glaswolle eingeschaltet. — Léger (C. r. **115,** 946) lässt zur Darstellung grösserer Mengen von HBr-Gas konz. H_2SO_4 auf KBr tropfen, welches innerhalb einer tubulirten Retorte mittelst Wasserbades auf 100° erh. ist. Bei dieser T. ist die Wechselwirkung zwischen dem entstandenen HBr und H_2SO_4 verhältnissmässig gering. Das Gas wird durch eine Lsg. von Br in konz. wässeriger HBr gewaschen, an welche es SO_2 abgibt. Als gleichfalls brauchbares Verfahren empfiehlt Newth (l. c.) Durchleiten von SO_2 durch eine Lsg. von Br in konz. wässeriger HBr; der Gasstrom darf ziemlich stark sein; das Gas wird durch Brombromwasserstoff gewaschen.

Wegen des As-Gehaltes des P, welcher ins Produkt als $AsBr_3$ übergeht, empfiehlt Scott (Proc. Ch. Soc. **16,** 69; Soc. **77,** 648) zur *Darstellung wässeriger HBr* die Einwirkung von SO_2 auf Br und H_2O, und sodann zur Entfernung der H_2SO_4 zwei- bis dreimalige Dest. des Produkts. — Tolmei (L'Orosi **15,** 348) gewinnt wässerige Säure durch elektrolytische Reduktion von Br unter H_2O mit Kohleelektroden und Beimengung von Koksstücken zum Br. — 100 g grob gepulvertes KBr werden mit 150 ccm H_2SO_4 vom SG. 1,41 aus einer Retorte bis 150° dest. Nach Rektifikation des Dest. erhält man 200 g Säure mit 48% HBr vom SG. 1,49; Feit und Kubierschky (Pharm. Zeitg. Berlin **36,** 619).

Eigenschaften. Biltz (O. **10,** 354) hat versucht, die D. von HBr bei — 15 und — 30 zu bestimmen, vermochte jedoch wegen der Grösse der Versuchsfehler nicht zu entscheiden, ob diese Säure bei niedrigen T. komplexe Moleküle bilden.

Bezüglich des magnetischen Drehungsvermögens der HBr in verschiedenen Lösungsmitteln hat Perkin ähnliche Abweichungen beobachtet wie bei HCl, siehe S. 203.

Nach Pickering (P. Mg. [5] **36,** 111) existiren ausser $HBr.2H_2O$ vom S. — 11,2°, auch $HBr.3H_2O$ vom S. — 48° und $HBr.4H_2O$ vom S. — 55,8; bei weiterer Verdünnung konnte die wässerige HBr auch bei — 80° nicht zum Gefrieren gebracht werden. Pickering hält die Existenz eines Pentahydrats für wahrscheinlich, sowohl wegen des Verlaufes der Kurve des SG. der wässerigen HBr, als auch, weil $HBr + 5H_2O$ zwischen 750 und 1950 mm Druck, ohne Zersetzung zu erleiden, gekocht werden kann.

Die Zersetzung von HBr bei Einwirkung von H_2SO_4 vom SG. 1,84 auf KBr scheint nach Addyman (Ch. N. **64,** 318; Soc. **61,** 94) der Menge angewandter Säure proportional, ist aber sehr abhängig von äusseren Umständen. Lsgn. mit bis 30% H_2SO_4 entwickeln aus HBr, KBr oder NaBr nur Spuren, mit 70% nur sehr geringe Mengen von Br.

Durch HBr werden Nitrate und Arseniate vollständig, Vanadate unvollständig, Phosphate gar nicht zersetzt, Smith und Meyer (Am. **17,** 735).

Nach Snape (Ch. N. **74,** 27) werden S_2Cl_2 und $AsCl_3$ durch Erh.

mit KBr theilweise in die Bromide umgewandelt, bleiben hingegen CCl_4 und PCl_3 unverändert. $SbCl_3$-Dampf geht bei Ueberleiten über KBr theilweise in $SbBr_3$ über.

Brom und Sauerstoff.

Bromsäure.

Reaktionsgeschwindigkeit von $HBrO_3$ mit HBr, Judson und Walker (Soc. **73**, 410).

Salze der Bromsäure. Alkalibromate von grosser Reinheit erhält Vaubel analog wie Chlorate (siehe S. 209), E. Müller (Z. Elektroch. **5**, 469) durch Elektrolyse von Alkalibromiden unter Zusatz von Kaliumbichromat.

Nach Cook (Ch. N. **69**, 272; Soc. **65**, 802) ändert $KBrO_3$ seine Farbe während des Erh. nicht, entwickelt während des Dekrepitirens bei 180^0 Br, nicht aber bei weiterem Erh., während dessen das Salz zu einer öligen Flüss. schmilzt, welche stetig O abgibt, ohne ein O-reicheres Zwischenprodukt zu bilden.

Erkennung. Gegen stark salpetersaure Lsg. von Strychnin verhalten sich $HBrO_3$ und deren Salze, wie $HClO_3$, Fages (S. 210).

Verwendung. $HBrO_3$ in Form einer Mischung von $KBrO_3$-Lsg. und H_2SO_4 empfehlen Feit und Kubierschky (Ch. Z. **15**, 351) und Schwicker (Ch. Z. **15**, 845) als kräftiges Oxydationsmittel zu analytischen Zwecken.

Ueberbromsäure.

Nach Michael und Conn (Am. **25**, 89) wirkt weder Br auf Cl_2O_7 noch auf $KClO_4$ ein, daher $HBrO_4$ vorläufig zu streichen.

Zeisel.

Jod.

i. AG. 126,85; d. AG. 125,90.

Vorkommen. *In der Atmosphäre.* Stadt-, Wald-, Gebirgs- und Seeluft enthalten weder freies J, noch flüchtige Jodverbindungen, noch in H_2O lösl. J-Salze. Wird jedoch Luft durch Glaswolle filtrirt und diese mit schmelzendem KOH behandelt, so gelingt es, in der Schmelze J nachzuweisen, welches in der Luft in unlösl. Form vorhanden gewesen war, wahrscheinlich als Algen- und Moostheilchen, Schizophyten und Sporen. In 1000 L. Pariser Luft wurden so 0,0013 mg, in Strandluft 0,0167 mg J nachgewiesen; Gautier (C. r. **128,** 643; Bl. [3] **21,** 456), vergl. Gorrigou (C. r. **128,** 884), welcher die Abwesenheit von J in der Luft von Toulouse bereits 1869 konstatirt hat. — *Im Wasser.* Das auf offener See an der Oberfläche oder in geringer Tiefe geschöpfte Wasser enthält keine mineralischen Jodide, sondern organisch gebundenes J, $^1/_5$ desselben als Algensubstanz, $^4/_5$ in Form lösl. organischer Verbindungen, welche vermuthlich aus den absterbenden Algen ins Meerwasser gelangen und wieder von Organismen assimilirt werden; Gautier (C. r. **128,** 1069). — Neue Jodbromquellen: Roy in Osterr.-Schlesien, Gläser und Kalmann (Z. angew. Ch. **1897,** 447), Zablacz, Osterr.-Schlesien, Ludwig (Wiener klin. Wschr. **8,** 215), Seeg bei Füssen im bayr. Algäu, Lipp (B. **30,** 309), Wels, Oberösterreich, Ludwig (Wiener klin. Wschr. **10,** 56). — Matteucci hat J-Verbindungen in den Fumarolenprodukten der Vesuveruption vom 3. Juli 1895 vorgefunden (Rendic. Accad. Napoli [3a] **3,** 100). — *In Pflanzen.* Nach Gautier (C. r. **129,** 189) ist J ein ständiger Bestandtheil der chlorophyllführenden Meer- und Süsswasseralgen; erstere enthalten es in grösserer Menge als letztere. 100 g Meeresalgen-Trockensubstanz enthalten im Durchschnitte 60 mg J, 100 g Süsswasseralgen-Trockensubstanz bloss 0,25—2,4 mg J. Die chlorophyllfreien bakterienartigen Algen der Schwefelquellen enthalten in 100 g Trockensubstanz 30 mg J. Besonders reich an J scheinen die mikroskopischen Algen des Meerwassers und der Flechten zu sein. In den genannten Organismen dürfte das J Bestandtheil, wenn nicht des Chlorophylls, so doch in Form J-haltiger Nucleïne des Reserveprotoplasmas sein,

während die weit geringeren Mengen von J, welche in den Pilzen und in höher organisirten Pflanzen, wie Kresse und Tabak, anzutreffen sind, für diese nicht nothwendig zu sein scheinen. — *Im Thierkörper.* J ist nach Baumann (H. **21,** 318) in der Schilddrüse des Hammels als Thyrojodin, eine P enthaltende eiweissartige Verbindung mit über 9% J enthalten; Baumann und Roos (H. **21,** 481) fanden in frischen Hammelschilddrüsen 0,026 bis 0,044%, in einer Schilddrüse sogar 0,156% J, Baumann (H. **22,** 1) in 1 g trockener menschlicher Schilddrüse 0,33 mg J, in der ganzen 2,5 mg als Mittel der Bestimmungen in 26 Drüsen aus Freiburg i. B. (Kropfgegend), in 1 g trockener Drüse 0,83 mg J, 3,83 mg im ganzen Organ als Mittel von 30 Schilddrüsen Erwachsener aus Hamburg, 0,9 mg J in 1 g trockener Drüse, 6,6 mg in der ganzen als Mittel von 11 Drüsen Erwachsener aus Berlin. Im Allgemeinen ergab sich das Gewicht der Schilddrüse grösser und ihr Jodgehalt geringer in der Kropfgegend als dort, wo der Kropf nicht endemisch auftritt. In einzelnen Fällen von Kropf wurde J nur in Spuren oder gar nicht vorgefunden. Bei einzelnen Schilddrüsen, normalen und Kröpfen, wurden das Mittel weit übersteigende Jodmengen konstatirt. In solchen Fällen war Behandlung mit Jodpräparaten vorausgegangen. Bei Kindern ist der Jodgehalt absolut und relativ viel geringer und der Unterschied zwischen Kropfgegend und kropffreien Orten grösser als bei Erwachsenen. Versuche an Hunden ergaben, dass 4wöchentliche Fleischnahrung den Jodgehalt der Schilddrüse auf ein Minimum reduzirt, Hundekuchen, infolge ihres Gehaltes an Zuckerrübe jodhaltig, ihn vermehrt, ebenso Stockfisch. Aeusserliche Behandlung mit Jodoform steigerte den Jodgehalt einer Hundeschilddrüse auf 47 mg. Es wurde an J in der Schilddrüse vorgefunden 4,2—10,2 mg beim Pferde, 3 mg beim Milchkalbe, 9,9 bei der Kuh, 3,5—4,5 mg beim Ochsen, 8,2 mg beim Farren, Spuren —0,96 mg beim Schweine, 0,12 beim Kaninchen. — J findet sich nach Bourcet (C. r. **131,** 392) normalerweise nicht bloss in der Schilddrüse, sondern auch — gegenüber dieser — in sehr kleinen Mengen im Blute und in den meisten Organen, und seine Ausscheidung erfolgt in erster Linie durch die Haare, Haut etc. und durch das Menstruationsblut. — Das normale Blut enthält nach Stassano und Bourcet (C. r. **132,** 1587) das J ausschliesslich in den Leukocyten.

Die Haare von normalen Menschen, welche keine Jodpräparate genommen haben, ferner die von Hunden, Kaninchen und die Federn eines jungen Hahns erwiesen sich nach Howald (H. **23,** 209) frei von J, hingegen erwiesen sich die Haare von Menschen und Thieren, welche KJ eingenommen hatten J-haltig, nach Verabreichung von KBr Br-haltig. Im rohen Fischthran wurde kein J gefunden, wohl aber in reinem. Zahlen im Original. — Weitere Angaben über J-Gehalt von thierischen Organen, Barell (Pharm. Ztg. **42,** 130). — Historische Bemerkungen über das Vorkommen und die physiologische Bedeutung des J, H. Erdmann (Z. Naturw. **69,** 47), siehe auch Harnack (Münch. med. Wochenschr. **1896,** Nr. 9; Therap. M. **10,** 280) und Lecco (Fr. **35,** 318).

Darstellung von reinem Jod. Meinecke (Ch. Z. **16,** 1219) erhielt J von 99,978%, indem er ähnlich wie Stas mit J gesättigte

konz. Lsg. von KJ mit H_2O, jedoch unter Zusatz von HCl oder H_2SO_4, und ohne Fraktionirung fällte. Das Jodcyan des käuflichen Präparates setzt sich auch in saurer Lsg. zu KCN bezw. HCN um, welche in der Fällungslauge verbleiben. Gleichwerthig mit diesem Normal-J nach Stas war das von ihm aus reinstem KJ und KJO_3 zu gleichen Gewichtstheilen mittelst verd. H_2SO_4 ausgefällte, gut gewaschene, über H_2SO_4 getrocknete und schliesslich theils mit, theils ohne BaO unter Schutz gegen Wasseranziehung sublimirte J. Uebrigens erwies sich beim zweiten Verfahren ein Cl-, Br-, CN-, As-, Sb-, Sn-, Mn-Gehalt der Ausgangsmaterialien als belanglos für die Reinheit des Endproduktes. Zur Fällung des J kann unbeschadet seiner Reinheit die HJO_3 durch $HBrO_3$, H_2CrO_4, H_2MnO_4, $HMnO_4$ ersetzt werden. Cl- und Br-haltiges J lässt sich durch Sublimation mit KJ nur nach Resublimation ohne Zuschlag rein erhalten, ein etwaiger Cyangehalt kann hierdurch nicht beseitigt werden.

Hingegen kann JCN durch ein Verfahren entfernt werden, welches sich an das Musset'sche KJ verwendende anlehnt, indem das J unter $CaCl_2$-Lsg. mit 27 % wasserfreien $CaCl_2$ und dem Sied. 114° umgeschmolzen wird. BrJ und ClJ werden hierdurch zwar nicht vollständig, immerhin aber so weit entfernt, dass eine einmalige Sublimation mit KJ oder BaO und darauffolgende Resublimation ohne Zuschlag zur vollständigen Reinigung genügt. — Cl- und Br-haltiges Jod liefert beim Sublimiren in geschlossenen Gefässen vorerst Dämpfe von JBr und JCl, welche sich in Tropfen verdichten, und erst wenn — nach Entfernung dieser flüss. Kondensate — der Cl- und Br-Gehalt auf 0,5 % gesunken ist, tritt festes Sublimat auf, welches jedoch durch blosse Sublimation ohne Zuschlag nicht frei von Cl und Br erhalten werden kann (Meinecke). — Lean und Whatmough (Proc. Ch. Soc. **1897**|**8**, Nr. 187, 5) erhalten reines J durch Erh. von im Vakuum getrockneten Cu_2J_2 im Luftstrome auf 220—240°; ein Rest des J entweicht erst bei höherer T. So dargestellt, hinterlässt das J bei 75° keinen Rückstand und enthält kein spektroskopisch nachweisbares Cu. — Apparat zur J-Sublimation, Hertkorn (Ch. Z. **16**, 795).

Prüfung auf Reinheit. Reines J, in einer Flasche mit eingeschliffenem Glasstöpsel aufbewahrt, färbt die Schliffflächen sehr bald braun; Jod mit weniger als selbst 0,1 % Cl oder Br lässt sie ungefärbt. Reines J, auf eine Porzellanplatte gelegt, färbt die Umgebung schnell braun, schwach verunreinigtes gar nicht oder wenig. Diese Erscheinungen erklären sich durch die grössere Tension des Dampfes von JCl und JBr gegenüber der des J (Meinecke, Ch. Z. **16**, 1219).

Qualitative Prüfung auf CN im J: 1. Nach dem „Arzneibuch f. d. Deutsche Reich" werden 5 g J mit 20 ccm H_2O verrieben, das Filtrat durch SO_2 reduzirt, oxydhaltiges $FeSO_4$, dann Kalilauge zugefügt, erwärmt und angesäuert, wobei Bildung von Berlinerblau CN anzeigt. Die Anwendbarkeit von Natriumthiosulfat an Stelle von SO_2 wird von Salzer bestritten, von Meinecke (Z. anorg. Ch. **2**, 157, wo auch die quantitative Bestimmung des CN zu finden) für zulässig erklärt. 2. Doppelt so empfindlich ist das Verfahren von Meinecke (Z. anorg. Ch. **2**, 165): Man setzt zur neutralen Lsg., bereitet nach 1. einige

mg KJ und etwas $\frac{n}{100}$ Natriumthiosulfatlösung, hierauf einige Tropfen $BaCl_2$-Lsg.; $BaSO_4$-Ausscheidung zeigt JCN an.

Technische Darstellung. Nach Buchanan (Teknisk Tidskrift **1893**, 59; Berg-Hüttenm. Zeitg. **53**, 237) wird in Nordchile aus $NaNO_3$-Mutterlaugen, welche ursprünglich im L. 3 g J als $NaJO_3$ enthalten, das J noch: $2NaJO_3 + 3Na_2SO_3 + 2NaHSO_3 = 5Na_2SO_4 + J_2 + H_2O$ gefällt und das in Lsg. verbliebene J, durch Na_2SO_3 und Na_2CO_3 in NaJ übergeführt, neuer zu verarbeitender Mutterlauge zugesetzt. — Zur Abscheidung von J aus (jodarmen) natürlichen Wässern fällt Campani (L'Orosi **15**, 263) dasselbe bei Gegenwart von Stärke durch Cl oder Chlorkalk, gewinnt aus der abgeschiedenen Jodstärke (am besten durch SO_2) HJ-Lsg. und Stärke, lässt letztere wieder in den Prozess zurückkehren und reichert erstere nach Neutralisation mit Kalk und Entfernung des $CaSO_4$ durch öftere Verwendung bei der Behandlung der Jodstärke genügend mit J an, um sie schliesslich nach dem gewöhnlichen Verfahren auf J verarbeiten zu können. — Gredt (P. **16**, 825) schlägt zur Gewinnung des in den Hochofengasen enthaltenen J vor, sie systematisch mit H_2O zu waschen und die aus den erhaltenen Lsgn. zu gewinnenden Jodide weiter zu verarbeiten.

Andere Bildungsweisen. Die Abscheidung von J aus KJ durch $KClO_3$ und HCl erfolgt nach Schlundt (Am. **17**, 754) bei gewöhnlicher T. äusserst langsam, bei 100° mit messbarer (und von ihm gemessener) Geschwindigkeit, welche durch einen Ueberschuss von KJ oder von $KClO_3$ in gleicher Weise, von HCl in erhöhtem Maasse vermehrt wird und unter sonst gleichen Umständen mit der Konzentration zunimmt. Aus HJ- und aus Jodidlösungen machen Ferrisalze J frei, indem sie in Ferrosalze übergehen. Da bis dahin zwischen 1. $FeCl_3 + HJ = FeCl_2 + HCl + J$ und 2. $FeCl_3 + 3HJ = FeJ_2 + 3HCl + J$ keine Entscheidung getroffen war, haben Seubert und Dorrer (Z. anorg. Ch. **5**, 334, 339, 411) diese Reaktion studirt. Sie fanden, dass die ausgeschiedene Menge J bei Anwendung gleicher MG. der wechselwirkenden Substanzen niemals den durch die 1. Gleichung verlangten Werth erreiche, sich ihr jedoch bei Anwendung eines Ueberschusses beider Verbindungen nähere. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zu Beginn der Reaktion am grössten und verlangsamt sich in dem Maasse, als sie sich dem schliesslich eintretenden Gleichgewichtszustande nähert, ohne dass die Konzentration auf das Fortschreiten der Reaktion in der Zeit einen wesentlichen Einfluss ausübt. Temperaturerhöhung wirkt wohl (in genügend saurer Lsg.) beschleunigend, ändert jedoch den Gleichgewichtszustand nicht. Die beobachteten Erscheinungen erklären sich durch die Annahme, dass die Wechselwirkung von $FeCl_3$ und HJ in zwei Prozessen besteht, deren jeder gemäss dem Gesetze der Massenwirkung nach zwei entgegengesetzten Richtungen verläuft:

$$FeCl_3 + HJ \rightleftarrows FeCl_2J + HCl \text{ und } FeCl_2J \rightleftarrows FeCl_2 + J.$$

Ferriacetat setzt nach Seubert und Rohrer (Z. anorg. Ch. **7**, 393) aus HJ J in Freiheit, jedoch in geringerer Menge als $FeCl_3$ oder $Fe_2(SO_4)_3$, solange nicht auf 1 Aequivalent des Ferrisalzes 10 Aequivalente

HJ zugesetzt werden. Zusatz von HCl oder H_2SO_4 nähert auch bei Anwendung äquivalenter Mengen von Ferriacetat und HJ das ausgeschiedene J der normalen Menge an.

Physikalische Eigenschaften. *Festes Jod.* SG. bei —184,5° 3,706, daraus spezifisches Vol. 0,2698, Molekularvol. 68,46, Drugman und Ramsay (Soc. **77,** 1228). — S. des reinen J aus Cu_2J_2 112—114°, Lean und Whatmough (Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. 187, 5). — Dewar (Proc. Ch. Soc. **1898/9,** Nr. 200, 241) erhielt J in durchsichtigen Schichten, indem er durch festes CO_2 gekühlten J-Dampf in einem Vakuummantelgefäss mittelst flüss. Luft auf —180° bis —190° abkühlte. Bei Unterlassung der Vorkühlung durch CO_2 fielen die Schichten zu dick aus und waren dann undurchsichtig. — J ist nicht besonders hygroskopisch; pulveriges nimmt selbst über H_2O nach längerer Zeit bloss 0,1 %, blätteriges 0,05 % H_2O auf, Meinecke (Ch. Z. **16,** 1126).

Joddampf. Die Sublimationsspannung des J beträgt, von Arclowski (Z. anorg. **12,** 427) nach der Methode der Verdampfungsgeschwindigkeit gemessen, bei 72° 8,6 mm, bei 56° 3,7 mm, bei 41° 1,4 mm, bei 13° 0,1 mm. Die Sublimationsgeschwindigkeit wächst mit abnehmender Dichte der Atmosphäre und ist bei 14—16 mm Druck 12mal so gross wie bei Atmosphärendruck. — Die Farbe des J-Dampfes ist nach Dewar (Proc. Chem. Soc. **1898/9,** Nr. 200, 241) weit weniger intensiv, wenn das J im Vakuum verdampft wird, als in Luft oder irgend einem anderen Gase. Hierbei bewirkt die Art des neben dem J vorhandenen Gases ferner die An- oder Abwesenheit von H_2O-Dampf oder HJ keinen Unterschied. Der Grund hierfür kann nicht darin liegen, dass die Dampfspannung des J gegen ein fremdes Gas grösser ist als die gegen ein Vakuum. Denn die diesbezügliche Rechnung nach Thomson würde bloss einen Unterschied von 0,22 % ergeben, während der Unterschied der Färbungen des J-Dampfes auf eine grössere Tensionsdifferenz schliessen lässt. Es bleibt die Möglichkeit offen, dass die Erscheinung im Zusammenhang steht mit der Bildung von Lsgn. festen J in den Gasen. Dann müsste aber ein Unterschied in der Färbung bei Anwendung verschiedener Gase entsprechend ihren vorauszusetzenden verschiedenen Lösungsvermögen für festes J beobachtet werden, was nicht der Fall ist. — Umfassende Untersuchung der in verschiedener Weise erhältlichen Emissionsspektra des J-Dampfes und Revision der älteren Beobachtungen von Plücker (P. A. **165,** 83), Plücker und Hittorf (Phil. Trans. **155,** 1), Salet (A. ch. [4] **28,** 29; C. r. **75,** 1249, 76; Traité élém. de spectroscopie **1,** 172, Paris 1888), Ciamician, Sitzgber. d. Akad. d. W., Wien **76,** 499; **77,** II, 839; **78,** II, 867), Goldstein (Verh. d. physik. G., Berlin **1886,** Nr. 5, 38; P. A. [2], Beibl. **14,** 616), Ebert, P. A. [2] **53,** 157), Trowbridge und Richards (Ph. Mg. [1897] **43,** 138), de Grammont (A. ch. [7] **10**), Wüllner (P. A. **120,** 158; Lehrb. 4. Aufl. **2,** 292), A. Mitscherlich (P. A. **121,** 474, 485, 488), Lommel (P. A. [2] **19,** 356), siehe bei H. Konen (P. A. [2] **65** [1898] 257; Dissert. Bonn 1897). — Absorptionsspektra: bis 1883 bei Kayser (Lehrb. d. Spektralanalyse, Berlin 1882, 282), Morghen (Mem. della

Soc. d. Spectrosc. Ital. **13,** 1277; R. A. L. [3] **8,** 1), Hasselberg (Mem. d. l'Acad. imp. des sc. St. Petersb. [7] **36,** Nr. 17; Rep. of the Br. Assoc. **1890,** 234), Ebert (Sitzber. d. phys.-med. Soc. Erlangen 1889), Thomson (Proc. R. Soc. **42,** 343), Perman (ibid. **48,** 45). — Die Entfernung der beiden hellen Streifen im Absorptionsspektrum des J-Dampfes nimmt mit der T. zu, Vaubel (J. pr. [2] **63,** 381).

Gelöstes Jod. Violette J-Lsgn. lassen nach Vaubel (J. pr. [2] **63,** 381) wie J-Dampf rothes und blaues Licht durch, gelbliche bis braune Lsgn. rothes, gelbes und grünes, bei stärkeren Konz. schliesslich nur rothes, manche Lsgn. überhaupt nur rothes. Violette Lsgn. mit einem rothen und einem blauen Streifen liefern: Aethylbromid, Benzylchlorid, Benzalchlorid, Benzotrichlorid, Chlorbenzol, Chloral, Mono- und Trichloressigsäure, Benzoylchlorid, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe. In verd. Lsgn. einen rothen, gelben und grünen, in konz. nur einen rothen Streifen liefern: die Alkohole, Glykol, Glycerin, Fettsäuren, Milchsäure, Oelsäure, Fettsäureester, Aether, Aceton, Acetal, Formaldehyd, Benzaldehyd, Nitrobenzol, Anilin und dessen Homologe und Alkylderivate, Pyridin, KJ-Lsg. Auch in verd. Lsgn. nur den rothen Streifen zeigen Propylbromid und Propylenbromid, welche schon für sich allein das violette Ende des Spektrums absorbiren. Die Verbindungen der zweiten Gruppe enthalten durchweg O und N. Da diese Elemente in einen höherwerthigen Zustand übergehen können, nimmt Vaubel an, dass das Verschwinden des blauen Streifens durch die Bildung lockerer Additionsprodukte etwa analog dem Jodjodkalium bewirkt wird. H_2SO_4 gibt von 83 % an eine violette Lsg., beim Verd. gelb und braun werdend. — Das Minimum im Absorptionsspektrum einer Lsg. von J im Benzol bei $\lambda = 0,510\ \mu$ rückt bei Verwendung homologer Kohlenwasserstoffe als Lösungsmittel mit steigendem MG. gegen Violett ähnlich wie bei Verwendung von Chloriden, Bromiden und Jodiden gleicher Radikale; gleichzeitig wird das Minimum geringer, Rigollot (C. r. **112,** 38). — Die violette Lsg. von J in CS_2 soll nach Wiedemann (P. A. [2] **41,** 299) in CO_2-Ae.-Brei braun, die braune in Fettsäureestern bei 80°, in Ae. erst oberhalb der kritischen T. violett werden, was aber von Arctowski (Z. anorg. Ch. **6,** 392) bestritten wird. — J in CS_2-Lsg. zeigt bloss 2 Absorptionsstreifen, während J-Dampf eine grosse Zahl feiner Linien aufweist. Nach Wood (O. **19,** 689) tritt dieses Absorptionsspektrum des J-Dampfes beim Erh. einer J-CS_2-Lsg. im geschlossenen Rohre bis über den kritischen Punkt des CS_2 an dem homogen gewordenen Rohrinhalte nur von einem bestimmten Mengenverhältnisse des J zum CS_2 ab auf. Bei steigender D. des CS_2-Dampfes nimmt die Menge des J zu, welche zugegen sein muss, um die Erscheinungen des Dampfes von freiem J zu zeigen. Wood nimmt an, dass bis zu diesem Punkte das J im CS_2-Dampfe vollständig gelöst enthalten ist, oberhalb dieser Grenze aber zum Theile gelöst, zum Theile in Form freien J-Dampfes. Aehnliche Erscheinungen wurden auch bei Br beobachtet. Vergl. auch Hannay und Hogarth (Proc. R. Soc. **30,** 178, 484). — Auf die Farbe der J-Lsgn. soll noch im Zusammenhange mit dem MG. des J zurückgekommen werden.

Molekulargewicht. *Im Dampfzustande.* Die DD. des J, bestimmt nach Dumas bei 132° und 150 mm, sowie auch mittelst der Schallgeschwindigkeit bei 132,2° und 223,5°, entspricht J_2 und ändert sich nicht nach 15 Minuten andauernden Funkenentladungen, Perman (Proc. R. Soc. London **48**, 45). — Entgegen den Angaben von Thomson (Ch. N. **55**, 252) wird J-Dampf durch Induktionsfunken nicht dissociirt, Edm. Thiele (Z. anorg. Ch. **1**, 277). — Die DD. des J in $CHCl_3$- und in H_2O-Dampf lässt keine Beschleunigung der Dissociation der J-Moleküle durch diese Substanzen erkennen, Edm. Thiele (l. c.). Bezüglich der dissociationsfördernden Wirkung des Aetherdampfes waren die Versuche nicht konkludent, weil chemische Einwirkung des J auf den Ae. bei der Versuchstemperatur konstatirt wurde.

Sperber (Z. anorg. Ch. **15**, 281) berechnet die Dissociationswärme des J mit 13,132 Cal., nahe übereinstimmend mit dem Boltzmann'schen Werthe 14,265. Er geht hierbei vom Satze aus: $e = \frac{A}{w} = \text{konst.} = 0{,}0003046$, worin e die Ausdehnung der Amplituden der Atome für eine Cal., A für die ganze Dissociationswärme w bedeutet und setzt A für J = 0,004.

In Lösungen. Die kryoskopische Bestimmung an der dunkel bordeauxrothen Lsg. in Naphthalin ergab einen J_2 entsprechenden Werth, Hertz (O. **6**, 360). — Nach G. Krüss und Edm. Thiele (Z. anorg. Ch. **7**, 52) entspricht das MG. des J, gelöst in CS_2, Benzol, Chloroform, Ae. und Eisessig, dem Werthe J_2. Nur die kryoskopische Bestimmung in Eisessig und in Benzol ergab etwas abweichende, letztere annähernd für J_3 stimmende Werthe. Die Abweichung bei Eisessig erklärt sich durch die geringe Löslichkeit des J in demselben. die beim Benzol durch Bildung einer festen Lsg. Die ebullioskopische Methode führt auch bei Benzol zu J_2. Hieraus ergibt sich, dass weder die verschiedene Grösse der chemischen Moleküle in den verschiedenen Lsgn., noch auch das Zustandekommen von Verbindungen mit den Lösungsmitteln die Ursache der verschiedenen Färbungen der Jodlösungen sein können. Da von 30 untersuchten verschiedenen Jodlösungen bezüglich der Verschiebung ihrer Absorptionsbande viele der Kundt'schen Regel nicht folgen, lässt sich ihre differirende Farbe auch nicht mit Hülfe der verschiedenen Grösse des Dispersions- und Brechungsvermögens der Lösungsmittel erklären. Da sich aus einer ganzen Reihe von Beobachtungen über die MG. der Molekularverbindungen der Pikrinsäure mit aromatischen Kohlenwasserstoffen im Zustande der Lösung ergeben hat, dass die erhaltenen Werthe die arithmetischen Mittel sind aus den MG. der Komponenten, gerade so, als ob — was erwiesenermaassen nicht der Fall ist — in den Lsgn. gar nicht die Molekularverbindungen, sondern nur der Komponenten vorhanden wären, so glauben Krüss und Thiele etwas Aehnliches auch für die Jodlösungen annehmen zu dürfen: die violetten Jodlösungen enthalten Moleküle J_2, die braunen Molekularverbindungen mehrerer Moleküle J_2 oder physikalische Molekularaggregate $(J_2)_n$, welche sich kryoskopisch und ebullioskopisch ähnlich den Pikrinsäureverbindungen so verhalten, als ob bloss ihre einzelnen Komponenten J_2 in Lsg. wären.

Diese Annahme würde auch erklären, warum — wie Krüss und Thiele festgestellt haben — Temperaturerhöhung auf die Farbe oder das spektrograpische Verhalten der violetten Lsgn. gar keinen, der braunen Lsgn. einen geringen, der mittelfarbigen Lsgn. aber den grössten Einfluss im Sinne der Verschiebung der Absorptionsstreifen gegen Roth hin zeigen. Die Wirkung der Temperatursteigerung kann nur die Zerlegung der Molekularaggregate $(J_2)_n$ zu Molekülen J_2 sein. Sind, wie in den rein violetten Lsgn., nur die Letzteren vorhanden, dann übt die Temperatursteigerung überhaupt keine Wirkung aus. In den rein braunen Lsgn. steht dem desaggregirenden Einflusse der höheren T. ein relativ sehr grosser entgegengesetzter Einfluss des Lösungsmittels gegenüber, daher der Temperatureffekt ein relativ geringer. In den mittelfarbigen Lsgn. reicht die aggregirende Wirkung des Lösungsmittels nicht aus, um bei gewöhnlicher T. alle Moleküle J_2 in $(J_2)_n$ überzuführen. Sie ist also geringer als in den braunen Lsgn. und der Temperatureffekt wird in solchen Fällen relativ gross werden müssen.

Nach Beckmann und Stock (O. **17**, 106) gibt die Gefriermethode bei der Bestimmung des MG. vom J in konzentrirteren Benzollösungen eine zu geringe Depression, weil sich eine feste Lsg. von J in Benzol ausscheidet. Bei Berücksichtigung des hierdurch verursachten Fehlers ergibt sich auch aus diesen Jodbenzollösungen die Molekulargrösse J_2. Das Verhältniss der Konzentrationen des im flüss. und im festen Benzol gelösten J ist bei verschiedenen Konzentrationen ein konstantes, woraus folgt, dass dem J auch im Zustande fester Lsg. das J_2 entsprechende MG. zukommt. Mit p-Xylol bildet J keine feste Lsg. Bei Siedepunktsbestimmungen von Jodlösungen ist die Menge des mit den Lösungsmitteln verdampfenden J zu berücksichtigen; thut man dies, so ergeben violette, rothe und braune Lsgn. von J in CCl_4, $CHCl_3$, Aethylenbromid, Benzol, Aethylalkohol, Methylalkohol, Methylal und Aceton immer J_2. Das Verhältniss der Konzentration des J im Dampf zur Konzentration des J in der Lsg. erwies sich bei verschiedenen Konzentrationen konstant. Daraus folgt nach dem Gesetze von Henry, dass das gelöste J dieselbe Molekulargrösse haben muss wie das dampfförmige, nämlich J_2. Beckmann und Stock vermuthen, dass die verschiedenen Färbungen der Jodlösungen auf der Bildung von Additionsverbindungen von J und den Lösungsmitteln beruhen, welche auf die Gefrierpunkts- und Siedepunktsdepression keinen grossen Einfluss ausüben. Dafür spreche die ungleiche Dampfspannung des J über den verschiedenen Lsgn. von gleicher Konzentration und gleicher T. Der Theorie von Krüss und Thiele von den Molekularkomplexen $(J_2)_n$ treten Beckmann und Stock nicht bei, indem sie darauf beharren, dass in den Lsgn. von Pikraten diese thatsächlich grösstentheils dissociirt und ihre Färbung durch die kleine Menge nicht dissociirter Moleküle hervorgerufen sei.

MG., von Oddo und Serra (G. **29**, II, 343) bestimmt nach der Siedemethode in CCl_4 (violette Lsg.), 382—394, in CS_2 (violette Lsg.), 238—252,6, in Benzol (rothe Lsg.), 273—279, in Alkohol (braune Lsg.), 265—327. Hierbei wurde die Korrektur für verdampftes J berücksichtigt.

Löslichkeit. Eine kalt gesättigte Lsg. von J in H_2O, hergestellt bei 15° C., enthält nach Dietze (Pharm. Ztg. **43**, 290) 1 Thl. J in 3750 Thl. H_2O, in der Hitze gesättigt und auf 15° abgekühlt, 1 : 3500; bei 30° löst sich 1 Thl. J in 2200 H_2O. Das Arzneibuch f. d. D. Reich gibt 1 : 5000 an. — Nach Arctowski (Z. anorg. Ch. **6**, 392) zeigt die sonst gradlinig verlaufende Löslichkeitskurve des J in CS_2 eine Anzahl von Knicken, welche darauf hindeuten, dass der Lösungsvorgang wider Erwarten kein einfacher physikalischer Prozess sei, sondern mit einer chemischen Wechselwirkung beider Stoffe im Zusammenhang stehe. Die Vermuthung, dass die Lsg. von J in CS_2 einen einfachen Fall von Lösungstension vorstelle, trifft daher nicht zu. J ist, wenn auch wenig, in CS_2 auch unter seinem Gefrierpunkte lösl., da die Löslichkeitskurve die Temperaturaxe bei — 132° schneidet. — Die Löslichkeit des J in gemischten Lösungsmitteln — Benzol + Chloroform, CS_2 + Chloroform, Benzol + CCl_4, CS_2 + CCl_4, Alkohol + Chloroform, prim. Propylalkohol + Chloroform, Alkohol + H_2O, prim. Propylalkohol + H_2O — ist kleiner, als sich aus der Löslichkeit in den Komponenten nach der Mischungsregel ergibt. Nur 90% Benzol + 10% Chloroform löst ca. 1% J mehr als berechnet. Besonders gross sind die Abweichungen bei Alkohol + H_2O, Bruner (O. **26**, 145). — Löslichkeit von J in KJ-Lsgn. verschiedener Konzentration (Bruner, l. c.).

Löslichkeit von J in verd. Lsgn. von KJ, Noyes und Seidensticker (O. **27**, 257; Journ. Am. Chem. Soc. **21**. 217), vergl. Jakowkin (O. **13**, 599; **20**, 19) und Dossios und Weith (Z. f. Ch. **1869**, 379). — Zuckerkohle und Lampenruss nehmen von J nur Spuren auf, Mixter (Sil. [3] **35**, 263).

Chemisches Verhalten. J-Dampf verbindet sich unter 3wöchentlicher Einwirkung elektrischer Entladungen mit dem O der miteingeschlossenen Luft und bildet mit der Substanz des umschliessenden Glasrohres Jodide und Jodate. Damit erscheint die Angabe von Smyth (1888), dass sich unter diesen Umständen J in H umwandle, weil es verschwinde und nun das Spektrum des H zu beobachten sei, berichtigt; Luedeking (Ch. N. **16**, 1). — Cl_2O_7 bildet mit J unter Einhaltung gewisser Vorsichtsmaassregeln zur Verhütung von heftigen Explosionen ein wasserlösliches Pulver, welches bei 100° $HClO_4$ abgibt und J_2O_7 hinterlässt, Michael und Conn (Am. **25**, 89). — J, in CCl_4 gelöst, wirkt bei gew. T. auf NaCl nicht ein, Lazarew (Ж. **22**, I, 383). — J und flüss. trockenes NH_3 liefern die kryst. Verbindungen $NJ_3 . 3NH_3$, $NJ_3 . 2NH_3$, $NJ_3 . NH_3$, Hugo (A. ch. [7] **21**, 5). — J wird durch konz. Lsgn. von Natriumsuperoxyd in O-haltige J-Verbindungen umgewandelt, Longi und Bonavia (G. **28**, I, 325), durch verd. in NaJ. — Trockenes J wirkt wie ebensolches Cl und Br momentan auf Hg, Shenstone (Proc. Ch. Soc. **173**, 2).

Nach Gautier und Charpy (C. r. **111**, 645) verhalten sich braune und violette J-Lsgn. gegen Hg und infolge dessen auch gegen Pb-Amalgam verschieden. Erstere liefern HgJ_2, welches bei Anwendung von Ae. als Lösungsmittel in Lsg. geht und bei Gegenwart von Pb sich mit diesem zu PbJ_2 und Hg_2J_2 umsetzt; Hg_2J_2 wird durch J in HgJ_2 umgewandelt und so fort, solange noch Pb vorhanden; erst wenn

dieses aufgebraucht, färbt sich der vorher gelbe Niederschlag grün durch Hg_2J_2. Violette Lsgn. liefern mit Hg grünes Hg_2J_2, auch wenn Pb zugegen. Lsgn., deren Färbung zwischen Braun und Violett liegt, liefern mit Pb-Amalgam Niederschläge, deren Farbe zwischen Gelb und Grün liegt. — Beckmann und Stock (O. **17,** 106) führen Vorstehendes auf die verschiedene Löslichkeit des HgJ_2 in den Jodlösungsmitteln zurück. Die bei 23° gesättigten Lsgn. von HgJ_2 in

	Chloroform	Benzol	Aether	Aceton	Aethylalkohol	Methylalkohol
enthalten % HgJ_2:	0,071	0,247	0,551	2,005	2,00	3,975.

Die Lsgn., welche relativ viel HgJ_2 enthalten, geben, mit Bleiamalgam geschüttelt, gelbes PbJ_2, weil das HgJ_2 aus konz. Lsg. sich rasch mit dem Pb umsetzt, während das in Chloroform wenig gelöste HgJ_2 durch das überschüssige Hg des Amalgams zu grünem Hg_2J_2 reduzirt wird.

Nach Meinecke (Ch. Z. **18,** 157) wirken viele anorganische Salze theils beschleunigend und die Empfindlichkeit erhöhend, theils hemmend und die Empfindlichkeit verringernd auf die *Jodstärkereaktion* ein. Zu den Salzen der letzten Art gehören die Borate, zu den anderen die Jodide, Chloride, Sulfate, geordnet nach fallender Wirksamkeit. Am wirksamsten sind die Kaliumsalze. Unter den Sulfaten ist $MgSO_4$ besonders wirksam. KJ ist (gegen Mylius) kein näherer Bestandtheil der in seiner Gegenwart gefällten Jodstärke. — Jodstärke enthält nach Toth (Ch. Z. **15,** 1523) 18,5 % J, aber nur dann, wenn die Weizen-, Kartoffel- oder Reisstärke in einer ganz bestimmten von ihm angegebenen Weise verkleistert worden war. Diese Jodstärke war völlig frei von KJ oder anderen J-Verbindungen. Seyfert (Z. angew. Ch. **1888,** 15) hat vorher in der Jodstärke 18,6 % J gefunden entsprechend $(C_{24}H_{40}O_{20})J_7$. — Auch Rouvier (C. r. **114,** 128, 749; **117,** 461; **118,** 743; **120,** 1179) findet den Jodgehalt der Jodstärke abhängig von der Jodkonzentration der Jodlösung, bezüglich der Maximalmenge des aufgenommenen J einen Unterschied zwischen Getreide- und Reisstärke einerseits und Kartoffelstärke andererseits. Das Produkt aus Ersteren enthält im Maximum 19,6 %, aus Letzterer 18,6 % J. — Nach Harz (Alkohol **1898,** 116; Ch. Z., Repert. **22,** 86) nehmen, auf wasserfreie Stärke berechnet, bei Gegenwart von kryst. $MgSO_4$ (20 g auf 2 g lufttrockene Stärke, 25 ccm $\frac{n}{10}$ J-Lsg., das Ganze auf 500 ccm gebracht und 24 Stunden stehen gelassen) an J in % auf: Reisstärke roh 6,44, verkleistert 17,61, Kartoffelstärke roh 6,73, verkleistert 20,86, Weizenstärke roh 7,62, verkleistert 20,72; Lintner's lösl. Stärke geformt 17,03, gelöst 21,55. Payen's Formel $(C_6H_{10}O_5)_{10}J$ fordert 7,2 % J, die Formel von Mylius 19,6 %.

HJO_3 bringt das Blau der Jodstärke zum Verschwinden; ebenso $AgNO_3$; in letzterem Falle tritt auf Zusatz von HCl wieder Bläuung ein; sie bleibt jedoch aus, wenn die HCl hinzugefügt wird, nachdem man das AgJ abfiltrirt hat; wird eine reine J-Lsg. mit Chloroform und das nun J, aber nicht HJ enthaltende Chloroform mit fester Stärke geschüttelt, so bleibt die Bläuung aus, tritt jedoch nach Zusatz eines Tropfens verd. J-Lsg. sofort ein. All dies spricht nach Ansicht

Roberts' (Sil. [3] **47**, 422) für die Richtigkeit der Ansicht von Mylius, dass HJ ein integrirender Bestandtheil der Jodstärke sei. Die Menge von HJO_3, welche das Blau zerstört, ist allerdings grösser, als der Menge von HJ, welche in J übergehen soll, entspricht. Dies erklärt sich jedoch durch die Langsamkeit der Reaktion. Die Verhinderung der Bläuung durch J bei Gegenwart von Cl wird auf die Reaktion $HJ + JCl = HCl + J_2$ zurückgeführt.

Musset (Pharm. C.-Bl. **37**, 556) hält Jodstärke für eine chemische Verbindung, weil sie durch Massenwirkung auch aus Stärke und Herapathit entsteht und weil sie bei der Dialyse ihr J als HJ abgibt. — Küster (A. **282**, 360) schüttelt gewogene Mengen Stärke mit gemessenen Mengen titrirter Jodjodkaliumlösung verschiedener Konzentration bis zum Konstantwerden des J-Gehaltes der Lsg.; da er findet, dass der J-Gehalt der Jodstärke in hohem Grade abhängig ist von der J-Konzentration der Lsg., das Verhältniss der 6. Potenz der Konzentration des J in H_2O zur Konzentration des J in der Stärke grob angenähert konstant ist, erklärt er die Jodstärke als eine feste Lsg. von Jodjodkalium in Stärke und hält (B. **28**, 783) seine Anschauung gegen den Einwurf von Mylius (B. **28**, 385), dass er es mit wechselnden Gemengen der blauen Jodstärke mit einer jodreicheren „braunen Jodstärke" zu thun gehabt habe, aufrecht.

Nach Tschirikow (Pharm. Z. f. Russl. **30**, 802) ist die Empfindlichkeit der Jodstärkereaktion von der T. abhängig. Es erhielt (bei Prüfung von Wässern auf HNO_2) oft bei 0^0 eine Blaufärbung und bei 20^0 keine unter sonst gleichen Umständen.

Stellung des Jods im periodischen System, H. Wilde (C. r. **127**, 616).

Physiologisches Verhalten. Untersuchungen über die Aufnahme von J durch Pflanzen (Tabelle im Original) ergaben, dass unter denselben Bedingungen einige Pflanzen viel J aufnehmen, so Allium sativum, Beta cycla, Allium cepa, Phaseolus, Brassica napus, andere gar keines, so Solanum tuberosum, Cucumis sativus, Petroselinum sativum, Daucus carota, Cichorium intybus, Cichorium angustifolium, Bourcet (Bl. [3] **23**, 40; C. r. **129**, 768; **130**, 1721). Vergl. S. 120, 121.

Jod und Wasserstoff.

Jodwasserstoff.

Darstellung und Bildungsweise. Bodenstein und V. Meyer (B. **26**, 1146) gewinnen reines HJ-Gas durch Leiten von H und J-Dampf über erhitzten Patinasbest, Absorption durch H_2O, Austreiben aus der gesättigten wässerigen Lsg. durch Erwärmen, Trocknen durch P_2O_5, Entfernung des J durch P. Genauere Beschreibung Bodenstein (O. **13**, 56). — Kastle und Bullock (Am. **18**, 105) erhalten HJ-Gas durch Erh. gleicher Theile J und Harz (Kolophonium) mit Sand in einer geräumigen Glasretorte, Durchleiten durch

eine leere Woulf'sche Flasche, hierauf durch ein mit rothem P gefülltes U-Rohr, schliesslich über P_2O_5. — Vandenberghe (Maandbl. naturw. **22**, 35) erhält HJ-Gas durch Auftropfen rauchender HJ auf P_2O_5 und Waschen des Gases durch konz. Lsg. von CaJ_2.

Nachdem frühere Versuche (Bodenstein und V. Meyer, B. **26**, 1146; Bodenstein, B. **26**, 2603; O. **13**, 56) bezüglich des Gleichgewichtes bei der Bildung von HJ aus H und J, bezw. der Zersetzung von HJ zu H und J zwar ergeben hatten, dass zwischen H, J und HJ ein hauptsächlich von der T. abhängiges Gleichgewicht existire, hingegen wegen Ausserachtlassung der Wechselwirkung zwischen dem Glase der benutzten Gefässe und der HJ keine volle Klarheit bezüglich der Abhängigkeit der Reaktion vom Drucke gebracht hatten, stellte Bodenstein (O. **22**, 1) fest, dass bei entsprechender Berücksichtigung der Absorption des HJ durch die Glaswand der Zersetzungsgrad des Gases vom Drucke unabhängig sei, und dass entsprechend der schon früher von ihm beobachteten Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der ersten Potenz des Druckes der Prozess bimolekular nach

$$2\,HJ \rightleftarrows H_2 + J_2$$

verlaufe. Zahlenangaben in den Originalarbeiten.

Eigenschaften. Biltz (O. **10**, 354) vermochte die DD. des HJ bei -17^0 und -25^0 nicht genügend genau zu bestimmen, um entscheiden zu könneu, ob bei diesen T. eine Polymerisation stattfinde.

Nach Cotrell (Physical Chem. **2**, 492) beträgt die Lösungswärme des verflüssigten HJ 148,3 K im Mittel und nach Anbringung einer Korrektur für das in der Glasröhre, die den flüss. HJ enthalten hatte, verbleibende Gas 148 K. Aus der von Thomsen bestimmten und auf die 1899 gebräuchlichen AG. umgerechneten Lösungswärme von HJ(Gas) + aq = HJ aq + 190,6 K berechnet sich die latente Verdampfungswärme: HJ(Gas) = HJ (flüss.) + 43 K, ferner aus Thomsen's H(Gas) + J (fest) = HJ (Gas) — 60 K: H (Gas) + J (fest) = HJ (flüss.) — 17 K.

Das magnetische Drehungsvermögen der HJ in verschiedenen Lsgn. zeigt ähnliche Anomalien wie HCl, Perkin (Ch. N. **60**, 253), siehe S. 203.

Aus Gefrierpunktsbestimmungen an wässeriger HJ erschliesst Pickering (B. **26**, 2307) die Existenz von $HJ.2H_2O$, S -43^0, $HJ.3H_2O$, S -48^0, $HJ.4H_2O$, S $-36{,}5^0$ C.

Aus der Reaktionsgeschwindigkeit von HJ mit $HBrO_3$ (Noyes, O. **18**, 598; Noyes und Scott, O. **18**, 118) ergibt sich, dass diese Reaktion bimolekular ist. Sie verläuft in 4 Stufen:

$$HJ + HBrO_3 = HJO + HBrO_2;$$
$$HJ + HBrO_2 = HJO + HBrO;$$
$$HJ + HBrO = HJO + HBr;$$
$$3(HJO + HJ = H_2O + J_2).$$

Von diesen Theilreaktionen gehen alle bis auf die erste praktisch momentan vor sich. Vergl. Ostwald (O. **2**, 127), Meyerhofer (O. **2**, 585), Magnanini (G. **20**, 377).

Ueber Katalyse bei der Reaktion zwischen HJ und H_2O_2 siehe

Brode (O. **37**, 257), photochemischer Zersetzung, Pinnow (B. **34**. 2528).

Während nach Gore verflüssigte HCl alle Metalle mit Ausnahme von Al intakt lässt, werden nach Norris und Cotrell (Am. **18**, 96) von verflüssigter trockener HJ bei gewöhnlicher T. Ag, Hg, Cu, Sn, Fe, Al, K, Na unter Entwickelung von H völlig in die Jodide umgewandelt, hingegen Pb, Bi, Cd, As, Sb, Zn, Mg und Tl nicht angegriffen. CuO und MnO_2 wurden von HCl nicht verändert, von HJ unter Abscheidung von J in Cu_2J_2 und MnJ_2 übergeführt, $CaCO_3$ und Na_2CO_3 blieben unverändert, S ging unter Abscheidung von J in H_2S über; CS_2 und HJ mischten sich in allen Verhältnissen, ohne auf einander einzuwirken; Cl reagirt unter Explosion, SO_2 unter Bildung von H_2O, H_2S, J und plastischem S; NH_3 bildet NH_4J; Alk. und Ae. liefern Aethyljodid und H_2O.

Wässerige Lsgn. von Metalljodiden werden durch Licht und Luft in ähnlicher Weise verändert, wie $2KJ + H_2O + O = 2KOH + J_2$, und zwar NaJ ebenso rasch wie KJ; bei den Jodiden des Ba, Sr, Ca steigt die Lichtempfindlichkeit mit fallendem AG.; die des Fe und Zn sind sehr lichtempfindlich; stehen die Jodide der Alkalien (und wohl auch Erdalkalien), während der Belichtung mit Cellulose in Berührung, so wird die ausgeschiedene J-Menge grösser, weil ein Theil des Metallhydroxyds durch die Cellulose gebunden wird. CdJ_2 ist das einzige Jodid, welches stärkehaltiges Papier im Lichte direkt bläut, vielleicht wegen der Unfähigkeit ein Perjodid zu bilden; die anderen Jodide rufen Gelb- bis Braunfärbung hervor, welche erst beim Einbringen in Wasser infolge Zerlegung der gebildeten Perjodide in Blau umschlägt; Berridge (Ch. N. **72**, 175).

PCl_3 und $SbCl_3$ setzen sich leicht mit KJ um, während CCl_4 durch KJ theilweise in C und J übergeführt, $SiCl_4$ theilweise angegriffen, S_2Cl_2 vollständig unter Bildung von S und J zersetzt wird (Snape, Ch. N. **74**, 27).

Jod und Sauerstoff.

Unterjodige Säure, HJO (?).

Die Säure und ihre Salze sind nur in Form ihrer sehr wenig beständigen wässerigen Lösungen erhalten worden, Taylor (Ch. N. **75**, 97; **76**, 17, 27; Proc. Ch. Soc. **16**, 70; Soc. **77**, 725).

HJO entsteht in einer Ausbeute von im Maximum 80—90% des J durch Einwirkung von HgO, Ag_2CO_3, Ag_2SO_4 oder $AgNO_3$ auf J bei Gegenwart von H_2O in der Kälte [1]). Die Lsg. scheidet bald J aus und bleicht Indigolösung nur sehr langsam, jedoch sofort nach Zusatz eines Tropfens Alkali, wahrscheinlich weil die unbeständige HJ sich weniger leicht bildet als Alkalijodid. Die mit Hülfe von Silber-

[1]) Nach Orton und Blackman (Proc. Ch. Soc. **16**, 103; Soc. **77**, 830) enthält jedoch die aus J, H_2O und HgO erhaltene Lsg. neben wenig $Hg(JO)_2$ hauptsächlich $Hg(JO_3)_2$.

salzen dargestellte Säure enthält etwas Ag gelöst, bleicht etwas stärker als die mittelst HgO gewonnene, ist aber noch leichter zersetzlich als diese, vielleicht wegen der grösseren Tendenz der Bildung von AgJ. Die durch J-Ausscheidung braunen zersetzten Lsgn. der HJO bläuen Stärke erst, wenn sie eine Zeit lang der Luft ausgesetzt waren.

Alkalijodite werden gebildet, wenn man zu einer wässerigen J-Lsg. Alkali hinzubringt, und zwar nach $2KOH + J_2 = KJO + KJ + H_2O$ in einer Ausbeute von 90—95 % des J. Festes J, in H_2O suspendirt, oder J, in KJ-Lsg. gelöst, sind zur Darstellung weniger geeignet. Aus Hypojoditlösungen wird durch Kohlensäure die theoretische Menge J entbunden: $KJO + KJ + H_2CO_3 = K_2CO_3 + J_2 + H_2O$, was zur Unterscheidung von Jodaten dienen kann. Sie bleichen Lackmus und Indigolösung, verlieren jedoch schon 3—4 Minuten nach der Darstellung an bleichender Wirkung. Mit Co-Salzen erzeugen sie eine schwarze Fällung, mit H_2O_2-Lsg. entwickeln sie bereits in der Kälte lebhaft O, während ein Gemenge von Jodid und Jodat nach Lunge und Schoch (B. **15**, 1883) dies erst in der Wärme thut. Auf Zusatz von $AgNO_3$ zu einer Hypojoditlösung erhält man ein nicht bleichendes Filtrat, während der Niederschlag nach Behandlung mit Säuren eine bleichende Flüss. liefert. Stärke wird von Hypojoditlösungen nur in Abwesenheit überschüssigen Alkalis gebläut.

HJ_7O_8 entsteht als eine äusserst hygroskopische kryst. Substanz durch Einwirkung von J auf wasserfreie $HClO_4$. Reagirt mit H_2O unter Bildung von J und HJO_3; Michael und Conn (Am. **25**, 89).

Jodsäure.

Darstellung von freier Jodsäure. Nach Scott und Arbuckle (Proc. Ch. Soc. **17**, 2; Soc. **79**, 302) wird feingepulvertes J durch siedende HNO_3 im Verlaufe von 20—30 Minuten in HJO_3 umgewandelt, wenn O durch die kochende Flüss. geleitet und der Säuredampf durch einen Rückflusskühler kondensirt wird.

Darstellung von Jodaten. Vaubel (Ch. Z. **22**, 331) erhält elektrolytisch Jodate in analoger Weise wie Chlorate (siehe diese).

$KMnO_4$ oxydirt nach Longi und Bonavia Jodide (G. **28**, I, 325) zu Jodaten. — Nach Kassner (Arch. d. Pharm. **236**, 165) wird zwar KJ in alkalischer Lsg. von $K_3Fe(CN)_6$ nicht oxydirt, wohl aber unter Ausscheidung von $Ba(JO_3)_2$, wenn man $Ba(NO_3)_2$, am besten in einer dem J äquivalenten Menge, zusetzt. — Alkalijodide werden nach Zusatz von Alkalibichromat an der Anode fast quantitativ zu Jodaten oxydirt, E. Müller (Z. Elektroch. **5**, 469).

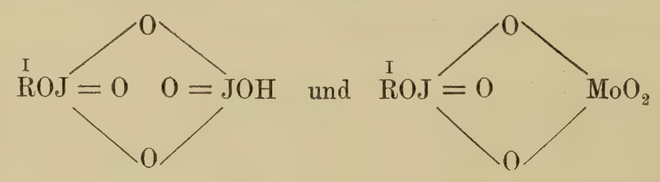
Eigenschaften. HJO_3 ist in kalter H_2SO_4 wenig lösl., bei 200° lösen sich etwa 20 % unter geringer O-Entwickelung und kryst. beim Erkalten als J_2O_7 aus; bei 250—260° wird O entwickelt, die Entwickelung hört beim Erkalten auf und es entsteht ein amorpher gelber Niederschlag, welcher durch H_2O zu J, HJO_3 und H_2SO_4 zersetzt wird. Beim weiteren Erh. bis zur reichlichen Bildung von

J-Dämpfen wird die Flüss. schwarz und scheidet nach einiger Zeit gelbe Kryst. aus der Zusammensetzung $SO_3 . {}^1\!/_2 H_2O . J_2O_3$, identisch mit denjenigen, welche sich beim Lösen von J in einer wenig schwefelsauren Lsg. von HJO_3 unter Schwarzfärbung der Lsg. allmählich abscheiden, Chrétien (C. r. **123,** 814). — Nach Roberts (Sil. [3] **48,** 151) wird NO von einer Lsg. von HJO_3 nur im Verlaufe längerer Berührung absorbirt. Bei Gegenwart von HCl bildet sich, ohne dass J frei wird, JCl. In Gegenwart von überschüssiger HCl scheint HJO_3 auf KJ nach $HJO_3 + 2KJ + 5HCl = 3H_2O + 2KCl + 3JCl$ einzuwirken, bevor J frei wird. Wird in Gegenwart von HCl zu einer Lsg. von HJO_3 J hinzugefügt, so ist freies J erst nachzuweisen, wenn 4 J auf 1 MG. HJO_3 verbraucht sind, entsprechend

$$HJO_3 + 2J_2 + 5HCl = 3H_2O + 5JCl.$$

HJO_3 liefert ausser mit Molybdänsäure auch komplexe Verbindungen mit Wolframsäure und Phosphorsäure, Chrétien (C. r. **123,** 178; A. ch. [7] **15,** 358). Siehe bei den betreffenden Säuren.

Rosenheim und Liebknecht (A. **308,** 40) schliessen aus ihren, z. Th. auch aus Walden's (O. **2,** 64) und Ostwald's (J. pr. [2] **32,** 300) Bestimmungen der MG., der Dissociationsfaktoren und der Leitfähigkeiten von Jodsäure, Kaliumjodat KJO_3, Kaliumbijodat KHJ_2O_6, Kaliumtrijodat $KH_2J_3O_9$, $HClO_3$, HJO_3, H_2SeO_4 in wässeriger Lsg., dass das Kaliumjodat sich als KJO_3 wie das neutrale Salz einer einbasischen Säure analog dem $KClO_3$, $KBrO_3$, das Bijodat und Trijodat aber wie Mischungen von KJO_3 und entsprechender Mengen freier Jodsäure verhalten; hingegen sei die freie Jodsäure als eine zweibasische Säure $H_2J_2O_6$ von der ungefähren Stärke der Selensäure anzusehen. Die komplexen Molybdänjodate und ihre analogen Verbindungen verhalten sich einer ähnlich durchgeführten Untersuchung zufolge wie saure Salze der Zusammensetzung $\overset{I}{R}JO_3 . MoO_3$, die den Bijodaten ähnlich konstituirt sind. Die Analogie der Bijodate und komplexen Jodate kommt in den von Blomstrand vorgeschlagenen Konstitutionsformeln



zum Ausdrucke.

Nach Cook (Ch. N. **69,** 272; Soc. **65,** 802) werden Alkalijodate (KJO_3) beim Erh. braun, vorerst ohne ihr Gewicht zu ändern, weiterhin geben sie J ab und, nachdem sie geschmolzen sind, O, ohne eine O-haltige Zwischenverbindung zu bilden.

Jodate werden durch Natriumsuperoxyd-Lsgn. nicht verändert, Longi und Bonavia (G. **28,** I, 325).

Einwirkung schwacher Säuren auf gemengte Lösungen von Jodaten und Jodiden, Jodaten und Bromiden und Vergleich der Oxydationsgeschwindigkeit von Chloraten und Bromaten gegenüber Jodiden, Bromiden und Chloriden in Gegenwart verschiedener Säuremengen, Ditz und Margosches (Z. angew. Ch. **14,** 1082).

Verwendung. $NaJO_3$ und HJO_3 finden medizinische Verwendung, Ruhemann (Therap. Wschr. **8**, 158).

Ueberjodsäure.

Die freie Säure vermochten Michael und Conn (Am. **25**, 89) unter den von Kämmerer (I, 370) angegebenen Versuchsbedingungen aus J und $HClO_4$ nicht zu erhalten; es entstand bloss HJO_3. — HJO_4 wird durch H_2O_2 zu HJO_3 reduzirt, welche ihrerseits H_2O_2 zu zersetzen vermag, Tanatar (B. **32**, 1013).

Perjodate. Nach E. Müller (Z. Elektroch. **7**, 509) wird ohne Diaphragma KJO_3 in neutraler Lsg. an der Anode nicht zu Perjodat oxydirt. An der Anode wird O entwickelt, während an der Kathode Reduktion des Jodats zu Jodid stattfindet, bis dessen Menge so weit angewachsen ist, dass überhaupt keine Gasentwickelung oder sonstige Reaktion stattfindet. Dagegen tritt bei Anwendung eines Diaphragmas in alkalischer Lsg. Perjodatbildung ein. Bei Gegenwart von 1, 2, 4, 8 % NaOH beträgt die Stromausbeute in Bezug auf das Perjodat 3,79, 16,05, 25,13, 26,31 %. Die Perjodatbildung wird durch niedrige T. und geringe Stromdichte begünstigt. Aus der alkalischen Lsg. von NaJ scheidet sich Trinatriumperjodat $4Na_3JO_5 . 5H_2O$ aus der Lsg. des KJO_3 KJO_4 aus. Die Perjodate bilden sich auch in neutraler Jodatlösung indirekt, wenn andere Ionen, z. B. Cl, SO_4, ClO_3 zugegen sind, welche ihrerseits der anodischen Oxydation unterliegen und dann das Jodat weiter oxydiren.

Das MG. von Perchloraten und Perjodaten in Lsg. (Crofts, Soc. **73**, 593) entspricht bei Anwendung von geschmolzenem Glaubersalz als Lösungsmittel, den Formeln $KClO_4$ und KJO_4.

Aus Leitfähigkeitsbestimmungen an Mononatrium-, Dinatrium-, Trinatrium- und Pentanatriumperjodat von Ostwald (J. pr. **32**, 300) und Walden (O. **2**, 66) schliessen Rosenheim und Liebknecht in Uebereinstimmung mit diesen Autoren, dass das Erstgenannte als normales Salz einer einbasischen Metaüberjodsäure HJO_4 anzusehen sei, während sich die mehrbasischen Salze mit starken Basen, in wässeriger Lsg. unbeständig, verhalten wie basische Salze, analog den entsprechenden Salzen der Orthophosphorsäure. Hingegen sind die Silbersalze $Ag_2H_3JO_6$, Ag_5JO_6 von der fünfbasischen Säure H_5JO_6 abzuleiten. Neben diesen existiren noch $AgJO_4$, Ag_2HJO_5, $Ag_4J_2O_9$, Ag_3JO_5, während das Salz von Lautsch (J. pr. **100**, 65) $(Ag_2O)_4J_2O_7$ nicht erhalten werden konnte (siehe Ag und J).

Dass die Ueberjodsäure eine fünfbasische Säure ist, geht auch aus der Untersuchung ihrer komplexen Verbindungen mit Wolframsäure hervor (siehe im Kapitel W und J).

Blomstrand (Z. anorg. Ch. **1**, 10) stellt die von ihm konstatirte Fähigkeit der Ueberjodsäure, mit Molybdänsäure komplexe Säuren zu bilden, in Parallele mit der analogen der Orthophosphorsäure. Er hat Salze der Hexamolybdänüberjodsäure vom Typus $(\overset{I}{Me}_2O)_5J_2O_7 . 12MoO_3$, der Tetramolybdänüberjodsäure, $\overset{I}{Me}_4HO_5JO . (MoO_3)_4$, und der Mono-

molybdänüberjodsäure, $\overset{I}{Me}_2O_2JO(OH)_2MoO_3O\overset{I}{Me}$, dargestellt, in welchen $\overset{I}{Me}$ Na, K, NH_4 ist, ganz oder theilweise auch durch die äquivalenten Mengen Ba, Sr, Ca, Mn ersetzbar. Auch die Konstitution dieser Säuren hält er nicht immer für atomistisch erklärbar. Für das Ammonisalz der erstgenannten Säure stellt er die Formel

$$\begin{matrix} NH_4O \\ AH_4O \end{matrix}\!\!>JO \left\{ \begin{matrix} OMoO_2 \,.\, OMoO_2 \,.\, ONH_4 \\ OMoO_2 \,.\, OMoO_2 \,.\, ONH_4 \\ OMoO_2 \,.\, OMoO_2 \,.\, ONH_4 \end{matrix} \right.$$

auf. Näheres im Kapitel Mo und J.

Die Eigenschaften der Perjodate werden oft mit denen der Jodate verglichen. $NaJO_4$ verhält sich jedoch nach Péchard (C. r. **128,** 1101) wie eine Verbindung von $NaJO_3$ mit aktivem O; seine Lsg. gibt alle Reaktionen des O_3; im Gegensatze zu den Jodaten oxydirt es bei Gegenwart von H_2SO_4 Oxalsäure sehr langsam, wie auch O_3 diese Säure nur träge angreift; es wandelt Manganosalze in MnO_2 um und wirkt (Péchard, C. r. **130,** 1705) auf NaJ nach

$$3\,NaJO_4 + 2\,NaJ + 3\,H_2O = NaJO_3 + 2\,JO_6Na_2H_3 + 2\,J;$$

die Lsg. nimmt durch das Dinatriumperjodat alkalische Reaktion an. Nach längerem Stehen an der Luft verschwindet diese, indem die Reaktion $2\,JO_6Na_2H_3 + 2\,J = 3\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O$ abläuft. Bei Einwirkung von Ozon auf NaJ entsteht vorerst $NaJO_4$, welches wie oben wirkt.

Jod und Chlor.

Monochlorjod.

Tanatar (Ж. [1] **25,** 97) vermochte das stabile α-JCl in das labile β-JCl umzuwandeln, indem er es im Kölbchen mit ausgezogenem Halse bis zur Entfernung von im Halse ansublimirendem JCl_3 erh., dann zuschmolz, erkalten liess und schliesslich bis 10° abkühlte. So blieb die β-Verbindung selbst bei einjähriger Aufbewahrung und trotz wiederholten Schmelzens und Erstarrens beständig. Beim Abkühlen auf —15° bis —20° ging sie jedoch in die α-Form über. Tanatar führt diese Umwandlung auf den Einfluss von häufig sich bildendem JCl_3 zurück. Die Wärmetönung bei dem Uebergange der labilen in die stabile Modifikation beträgt im Durchschnitte + 2,319 cal. Im geschmolzenen Zustande existirt nur eine Modifikation, deren Wärmekapazität = 0,1543, deren $SG._{16}^{16} = 3,2856$ und $SG._{34}^{34} = 3,2402$. — JCl ruft in CCl_4 eine Siedepunkts-Erniedrigung hervor, indem es sich nach $3\,JCl = J_2 + JCl_3$ verändert und Letzteres schon bei 70—75°, d. i. unterhalb des Sied. des CCl_4, sublimirt. Dieselbe Erscheinung tritt dementsprechend auch beim Sieden einer Lsg. von JCl_3 in CCl_4 auf, Oddo und Serra (G. **29,** II, 343). Das MG. des stabilen JCl entsprach bei der kryoskopischen Bestimmung in $POCl_3$ der einfachen Formel; bezüglich des labilen JCl ist das Gleiche wahrscheinlich, aber experimentell noch nicht erwiesen, Oddo (Atti R. A. L. [5] **10,** 11). —

Nach Orton und Blackman (Proc. Ch. Soc. **16,** 103; Soc. **77,** 830) verläuft die Reaktion zwischen JCl und Alkalien anfangs nach JCl $+ 2MOH = H_2O + MCl + MJO$; das Hypojodit besteht ganz intakt jedoch bloss 0,5—5 Minuten, und nach 24 Stunden ist die Umwandlung in MeJ und MJO_3 beendet.

Trichlorjod.

In $POCl_3$ gelöst, ist JCl_3 dissociirt und zwar wahrscheinlich zu den Ionen $\underset{+}{Cl_2J}$ und $\underset{-}{Cl}$, und es ist gemäss seiner Zersetzung mit H_2O als eine salzartige Verbindung $Cl_2J \,.\, Cl$ aufzufassen (Oddo, Atti R. A. L. [5] **10,** 116; G. **31,** II, 151).

JCl_3 wird in wässeriger Lsg. als Antisepticum in der Chirurgie und Ophthalmologie verwendet. Nach Tschirch und Tavel (Schweizer. W. f. Pharm. **30,** 229; Arch. Pharm. **230,** 331) enthält das käufliche Präparat immer JCl, was seine Verwendung zu obigen Zwecken nicht hindert, da in der wässerigen Lsg. auch aus JCl_3 JCl gebildet wird und nur das Letztere antiseptisch wirksam ist.

Zeisel.

Fluor.

i. AG. = 19; d. AG. = 18,9; MG. = 2 AG.

Vorkommen. Wurde im freien Zustande in den im Flussspate von Quincié eingeschlossenen Gasen von Moissan (C. r. **111**, 669) vorgefunden. Andere von ihm untersuchte Flussspate enthielten kein freies Fl.

Bei den nachfolgenden Vorkommensarten ist unter Fl, Fl-Gehalt etc. immer gebundenes Fl zu verstehen.

Otto Meyer (Z. angew. Ch. **1891**, 111) führt den Fl-Gehalt der Floridaphosphate hauptsächlich auf den Schmelz darin vorhandener Zähne des Lamma und des Carcharodon zurück. — Nach Carles (Bl. Soc. Pharm. Bordeaux; J. Pharm. Chim. [6] **8**, 566) enthalten, wie schon Lefort nachgewiesen hat, die Wässer von Néris-les-Bains Fl und zwar als $CaFl_2$, welches von ihnen unter der gleichzeitigen Wirkung der freien Kohlensäure, der Wärme und des Druckes aus dem mit ihnen in Berührung gekommenen Gesteinen gelöst wurde und wieder ausgeschieden wird, wenn das Zusammenwirken dieser Agentien aufgehoben wird. Daher besteht die Trübung, welche Glasgefässe zeigen, welche mit diesem Wasser öfter gefüllt waren, aus einem Beschlage von $CaFl_2$. Parmentier (C. r. **128**, 1100) findet hingegen, dass ähnliche Trübungen, welche die Mineralwässer von Saint Honores-les-Bains und von Mont Dore hervorrufen, aus Kieselsäure bestehen. — Sestini (L'Orosi **19**, 253) hat im Mineralwasser von Bonorva kleine Mengen von Fl nachgewiesen. — Die Aschen gesunder Pflanzen enthalten etwa 0,1 % Fl (Ost, B. **26**, 151). — Während Carnot (C. r. **114**, 750) in menschlichen und thierischen Knochen 0,20—0,63 % Fl findet, stellt Gabriel (Fr. **31**, 522) fest, dass einerseits Knochenaschen bei Glasätzversuchen keine bleibenden Aetzungen, sondern bloss Hauchbilder geben, andererseits nach Zusatz von $CaFl_2$ durch Knochenasche noch bei 0,1 % Fl bleibende Aetzfiguren erhalten werden. Er schätzt daher den Fl-Gehalt der Knochen geringer als 0,1 %. Wrampelmeyer (Fr. **32**, 550) erinnert jedoch an die Beobachtungen von Tammann (Fr. **24**, 342 und 343), welchen zufolge beim Glühen von Fl-haltigen Substanzen in Gegenwart organischer Stoffe selbst die Anwesenheit von Karbonaten Verlust an Fl nicht ausschliesst. Er findet bei Anwendung der Carnot'schen Bestimmungsmethode — ausser im

Original (l. c.) auch im Ch. C. **1893**, II, 574 beschrieben — in gesunden Zähnen von Erwachsenen 1,37 %, von Kindern 0,65 %, in kranken Zähnen von Erwachsenen 1,16 %, von Kindern 1,40 % Fl; zwischen dem Fl-Gehalte und dem Gesundheitszustande der Zähne finde daher keine Beziehung statt. Vergl. Jodlbauer (Z. B. **41**, 487) und Hempel (Ch. C. **1900**, II, 378, sowie Gasanalyt. Methoden 3. Aufl. 342) — Windisch findet in 3 L. Bier etwas mehr als 0,2 mg Fl, welche darin zu ³/₄ als $(NH_4)_2SiFl_6$, zu ¹/₄ als NH_4Fl vorkommen (Wschr. f. Brauerei **13**, 449, woselbst auch Angaben über die Bestimmungsmethode, vergl. Brand, Z. ges. Brauw. **19**, 396). Diese Salze kommen aus Amerika als Konservirungsmittel für Bier in den Handel, so König's Technical Antiseptic Salt und König's Pure Antiseptic Salt mit 85 % $(NH_4)_2SiFl_6$ und 15 % NH_4Fl (Hefelmann und Mann, Ph. C. **16**, 249, woselbst auch Methoden zum Nachweise). Vorkommen und Nachweis von Fl im Weine, Rivière und Hubert (M. sc. [4] **9**, I, 324; vergl. Sestini, L'Orosi, **19**, 253; Giulio Paris, Ch. Z. **23**, 685; L'Orosi **23**, **1**).

Darstellung. Die elektrolytische Darstellung des Fl lässt sich statt in U-Röhren aus Pt mit Vortheil auch in solchen aus Cu unter Anwendung von Pt-Elektroden durchführen. Die Röhre fasste 300 ccm, die Elektroden hatten die Form hohler, beiderseits offener Cylinder. Die Ausbeute betrug bei 50 Volt und 15 Amp. nach 6—10 Minuten 5 L. Fl-Gas pro Stunde. Ein Strom von 50 Volt und 20 Amp. ist weniger zweckmässig (Moissan, C. r. **128**, 1543; Bl. [3] **23**, 257). Behufs Reinigung von übergerissener HFl wird das nach Moissan (I, 581) dargestellte Fl auf — 50° abgekühlt und dann über festes NaFl geleitet (Moissan, C. r. **109**, 861); KFl ist, weil hygroskopisch, weniger geeignet (Moissan, Ach. [6] **24**, 224). Beschreibung und Abbildung des von Moissan verwendeten Apparates A. ch. [6] **24**, 224 und Ch. C. **1891**, II, 913. Der bei der elektrolytischen Darstellung (I, 581) stattfindende Vorgang ist komplizirter, als früher angenommen wurde. Er findet nicht nach KFl = K + Fl und K + HFl = KFl + H statt, sondern unter Bildung von Fluorplatin durch das zunächst entstehende Fl und Elektrolyse der weiterhin sich bildenden Doppelverbindung von Fluorplatin mit KFl, welche bei Gegenwart von HFl zur Entwickelung von H an der Kathode und Ausscheidung von Fl, sowie einer schwarzen Pt, K und Fl oder HFl enthaltenden Substanz an der Anode führt (Moissan, A. ch. [6] **24**, 224).

Nach B. Brauner (Ch. N. **69**, 200; Soc. **65**, 393; Z. anorg. Ch. **7**, 1) liefert Trikaliummonohydroorthofluoplumbat, K_3HPbFl_8, beim Erh. vorerst HFl und weiterhin freies Fl nach: $K_3HPbFl_8 = HFl + K_3PbFl_7$ und $K_3PbFl_7 = 3\,KFl + PbFl_2 + Fl_2$.

Physikalische Eigenschaften. B. Brauner (Z. anorg. Ch. **7**, 1) erklärt die Abweichung der von Moissan (I, 582) beobachteten von der theoretischen D., 1,265 statt 1,3165, durch die Annahme der Existenz von Einzelatomen neben Fl_2 und durch dieselbe Annahme auch die grosse Reaktivität des freien Fl. — Auf Grund seiner Theorie von der Valenz (Z. anorg. Ch. **14**, 164) berechnet Sperber (ibid. 374) den Ausdehnungskoeffizienten des Fl-Gases mit 0,000304. — Das Gas

kondensirt sich noch nicht bei — 95° (Moissan, A. ch. [6] **25,** 125), wohl aber in unter gewöhnlichem Drucke siedender Luft, d. i. bei etwa — 187° zu einer hellgelben Flüss. von beiläufig derselben Färbung, wie sie das Gas in 1 m langer Schichte zeigt. Da Fl Glas bei — 183° nicht angreift, kann die Verflüssigung in einem an eine konzentrische Doppelröhre aus Platin angeschmolzenen Glasgefässe durchgeführt werden. Die weitere mit einem Seitenrohre versehene Platinröhre dient zur Zuleitung des Gases, die in ihr axial gelagerte innere Röhre zur Ableitung des unkondensirten Antheiles (Moissan, C. r. **124,** 1202; **125,** 505; Proc. Ch. Soc. **1896/7,** Nr. 183, 175; Bl. [3] **17,** 927; Abbildung und Beschreibung des Apparates Ch. C. **1898,** 177). Bei — 210° ist das flüss. Fl noch sehr beweglich. SG. bei — 200° = 1,14 (Moissan), bei — 187° ungefähr 1,108 (Drugman und Ramsay, Soc. **77,** 1228), daher das spezifische Vol. ca. 0,9025 und das Molekular-Vol. ca. 34,30 (Drugman und Ramsay). Bei Abkühlung von — 187° auf — 210° kontrahirt es sich um 1/14 seines Vol. Refraktion ca. 1,55, Kapillarität 0,7, bezogen auf die des flüss. O = 1; 0,25, bezogen auf die des H_2O = 1. Ist nicht magnetisch. Löst sich in jedem Verhältnisse in flüss. O und in flüss. Luft. Aus einem flüss. Gemenge von Fl und O entweicht letzterer mit den ersten Gasantheilen (Moissan).

Fl zeigt in seinem Absorptionsspektrum keine Streifen. Im Funkenspektrum des freien Fl hat Moissan bei Anwendung von Pt-Elektroden (Le Fluor et ses composés, Paris 1900, S. 99, übersetzt von Th. Zettel, Berlin 1900) Linien mit nachstehenden Wellenlängen in μμ beobachtet: 744, 730, 734, 714, 704, 691, 687,5, 685,5, 683,5, 677, 640,5, 634, 623. Von diesen fehlten die beiden wenigst brechbaren bei der Funkenentladung zwischen Goldelektroden. Die von Salet (A. ch. [4] **28,** 84) im Funkenspektrum des $SiFl_4$ beobachteten Linien λ = 692, 686, 678, 640, 623 μμ gehören daher dem Fl selbst an.

Fl ist das reaktivste aller Elemente. Es verbindet sich mit H ohne Zufuhr von Wärme oder Licht unter Auftreten einer sehr heissen rothgesäumten Flamme. Es wirkt zwar nicht auf O, möglicherweise jedoch — worauf der Verlauf der Einwirkung des Fl auf H_2O hinzudeuten scheint — auf Ozon. Das gasförmige Produkt aus Fl und S riecht nach Chlorschwefel, lässt sich nicht entzünden und greift erwärmt Glas an. Nicht nur Se, sondern auch Te wird heftig von Fl angegriffen. Auf Cl wirkt es nicht, auf Br unter Feuererscheinung und mässiger Wärmeentwickelung. Mit J bildet es unter Feuererscheinung ein flüchtiges, farbloses, schweres, an der Luft rauchendes Oel, welches Glas angreift und sich in H_2O unter Zischen löst. P — auch amorpher — verbrennt in überschüssigem Fl zu PFl_5; bei Ueberschuss von P entsteht PFl_3, welch letzteres Fl_2 addirt; PFl_5 und PFl_3 sind an der Luft rauchende Gase. As verbindet sich mit Fl unter Feuererscheinung zu einer rauchenden Flüss., vermuthlich einem Gemenge von $AsFl_3$ und $AsFl_5$. K, Na, Ca, Mg, durch H reduzirtes Fe und Sb erglühen lebhaft in Fl. Eisendraht, Eisenfeilspähne, Cr und Mn werden bei gew. T. langsam, in der Hitze lebhaft, Zn, Sn und Bi in der Kälte nicht, in der Hitze heftig angegriffen. Al bedeckt sich in der Kälte mit einer schützenden Haut von $AlFl_3$, erglüht jedoch beim Erh. im

Fl; ähnlich Pb und, jedoch träger reagirend, Cu und Ag. Hg verbindet sich bei gew. T. leicht, Au erst bei Dunkelrothglut langsam mit Fl. Von Fl werden zersetzt: H_2S unter Feuererscheinung und Bildung von HFl und Fluorschwefel, SO_2 unter Flammenbildnng, H_2SO_4 nur wenig, HCl unter heftiger Explosion, HBr und HJ mit Flamme, P_2O_5 bei Rothglut unter Bildung von Phosphorfluorid und $POFl_3$, PCl_3 und PCl_5 unter Feuererscheinung und Bildung von Cl neben Phosphorfluorid, CS_2 mit Flamme unter Bildung von Schwefel- und Kohlenstofffluoriden. CO und CO_2 werden von Fl nicht verändert. Chloride, Bromide, Jodide der Metalle werden meist schon bei gew. T. von Fl heftig angegriffen. CaO, BaO, Al_2O_3 erglühen im Fl unter Bildung der Metallfluoride und freien O. Sulfate und Nitrate werden bei höherer T. zersetzt; nur KNO_3 bleibt auch bei Dunkelrothglut unverändert. Phosphate sind gegen Fl reaktiver als Sulfate. Merkwürdigerweise werden Alkalibikarbonate bei gew. T. von Fl nicht angegriffen, Na_2CO_3 wird unter Erglühen in NaFl übergeführt (Moissan, A. ch. [6] **24**, 224, wo auch die Beschreibung und Abbildung der verwendeten Apparate; siehe auch Ch. C. **1891**, II, 914). — Weniger reaktiv ist das Fl bei sehr niedrigen T. Si, B, C, S, P und Fe werden bei der T. des siedenden O von Fl nicht angegriffen. Bei derselben T. wird aus Jodiden das J durch Fl nicht verdrängt, hingegen Benzol unter Lichterscheinung zersetzt. Beim Einleiten von Fl in flüss. O entsteht bei Gegenwart von Feuchtigkeit ein weisser flockiger Niederschlag, welcher nach dem Abfiltriren, sobald sich seine T. erhöht, heftig verbrennt, vermuthlich ein explosives Hydrat des Fl. Auf trockenen flüss. O wirkt flüss. Fl nicht ein. Bei -210^0 wirkt flüss. Fl auf H_2O und Hg nicht, auf H und auf Terpentinöl lebhaft unter Feuererscheinung ein, und ein nicht genügend abgekühltes Stück Kautschuk verbrannte beim Einbringen in flüss. Fl von 200^0 mit lebhaftem Glanze unter Bildung von C (Moissan, C. r. **124**, 1202; **125**, 505). — Fl-Gas, welches durch vorsichtige Verdampfung von flüss. Fl bei einer nur wenig oberhalb seines Verflüssigungspunktes liegenden T. völlig frei von HFl erhalten und sorgfältigst getrocknet worden war, griff vollkommen gereinigtes und getrocknetes Glas selbst bei 100^0 auch bei zweistündiger Einwirkung nicht an. Doch genügten Spuren von fettiger Verunreinigung des Glases, um merkliche Aetzung infolge der Bildung von HFl aus Fl und der organischer Substanz hervorzurufen. Spuren von Feuchtigkeit wirken in gleicher Weise. Fl-Gas, welches so rein ist, dass es Glas unverändert lässt, greift jedoch trockenes Hg an. Bei Vermeidung von Erschütterungen schützte die an der Oberfläche des Hg entstehende Haut von Fluorquecksilber so weit vor weiterem Angriffe, dass das Gas mehrere Tage über Hg aufbewahrt werden konnte (Moissan, C. r. **129**, 799; Bl. [3] **23**, 261). — Pt wird von Fl in Abwesenheit von HFl erst bei 500—600^0 in $PtFl_2$ übergeführt (Moissan, C. r. **109**, 807; A. ch. [6] **24**, 282). — B. Brauner (S. 239) führt die grosse Reaktivität des Fl-Gases auf die Gegenwart von einatomigen Mol. neben Fl_2 zurück.

Ueber die Rolle des Fl bei Mineralsynthesen St. Meunier (C. r. **111**, 509).

Die Zersetzungsspannung des Fl beträgt etwa 1,75 Volt, übertrifft somit die des Cl um etwa + 0,45 Volt, wie überhaupt die Zer-

setzungsspannungen der Halogene eine arithmetische Reihe mit der nahezu konstanten Differenz 0,4 Volt bilden (Abegg und Immerwahr, O. **32**, 142).

Stellung des Fl an der Spitze der Cl-Gruppe, Moissan (J. P. Ch. [5] **23**, 489).

Physiologisches Verhalten der Fluorverbindungen. Ueber die Ablagerung von Fl-Verbindungen im Organismus nach Fütterung mit NaFl, Brandel und Tappeiner (Z. B. **28**, 519).

Anwendung. Freies Fl, wie es angeblich bei der Elektrolyse wässeriger HFl oder wässeriger Lsgn. von Matallfluoriden entstehen soll, dient zur Ueberführung der entsprechenden Eiweissstoffe und eiweissähnlichen Substanzen in Fluorcaseïn, Fluoralbumose, Fluorpepton, Fluorgelatine mit 0,5—3,4 % Fl, welche zu medizinischen Zwecken verwendet werden sollen (W. Gans, D.R.P. Nr. 116881, **1900**).

Bibliographie des Fl und seiner Verbindungen in Moissan's Le Fluor et ses Composés, Paris 1900, S. 306—390.

Fluor und Wasserstoff.

Fluorwasserstoff.

Darstellung, Bildungsweise, Reinigung u. s. w. Zur Darstellung reiner HFl zur Silikatanalyse erh. A. H. Allen (Analyst **21**, 87) in Ermangelung eines Pt-Destillirapparates in einem grossen Pt-Tiegel ein Gemenge gleicher Vol. Flusssäure des Handels und H_2SO_4, lässt die entwickelten Dämpfe sich an einer innerhalb des Tiegels passend angebrachten mit kaltem H_2O gefüllten Schale derart kondensiren, dass das Destillat direkt in einen das Silikat enthaltenden kleinen Platintiegel tropft, welcher auf einem Bleiuntersatze ruht. Blount (ibid.) gewinnt reine HFl durch Verwendung eines Pb-Destillirapparates, dessen Abzugsrohr nach oben gebogen und mit einem nach unten gebogenen Pt-Rohre verbunden ist, so dass das Kondensat nur mit Pt in Berührung kommt. — Behufs Reinigung dest. Hamilton (Ch. N. **60**, 252) 25%ige wässerige HFl aus Blei unter Anwendung eines dünnwandigen Schlauches aus schwarzem Kautschuk, welcher von H_2O umflossen ist, als Kühlrohr und beseitigt die erst übergehenden Antheile, soweit sie mit H_2O SiO_2 abscheiden.

Superphosphat aus mineralischen Phosphaten entwickeln allmählich beim Lagern HFl infolge des trägen Verlaufes der Einwirkung von Phosphorsäure auf Fluoride. Wegen der Pflanzenschädlichkeit der HFl wird daher empfohlen, solche Superphospate erst nach Ablauf der HFl-Entwickelung in den Handel zu bringen (Casali, Staz. sperim. agric. ital. **28**, 509).

Zur Aufbewahrung reiner Flusssäure sind bloss Flaschen aus reiner Guttapercha verwendbar. R. Benedikt (Ch. Z. **15**, 881) fand in einer Säure des Handels nach kurzer Aufbewahrung in einer gewöhnlichen Guttaperchaflasche einen reichlichen, grösstentheils aus

Fe_2O_3 bestehenden Glührückstand. — Comboni und Manzato fanden (Atti Scuola Conegliano **1**; Viertelj. Fortschr. Ch. Nahrungsm. **10**, 109) in der zu Brennereizwecken bestimmten HFl des Handels immer H_2SO_4, H_2SiFl_6 und nach Aufbewahrung in Pb reichliche Mengen von $PbSiFl_6$.

Die Angaben von Stahl (Z. angew. Ch. **1896**, 225; J. Am. Soc. **18**, 415) über Transport, Konz., die Verunreinigungen (H_2SiFl_6, H_2SO_4, Glührückstand) und deren Bestimmung, Ermittelung des SG., des Säuregehaltes, Schutzvorkehrungen bei der Erzeugung der HFl und beim Arbeiten mit derselben beziehen sich theilweise auf amerikanische Verhältnisse. Stahl berichtet auch über die Untersuchung des zur Fabrikation der HFl dienenden $CaFl_2$. Amerikanische Handelsproben von HFl wiesen nachstehende Zusammensetzung auf:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
SG^{15}	—	1,299	1,264	1,253	1,244	1,264	1,282	1,247	1,234
HFl %	39,6	42,2	44,3	48,1	48,6	51,1	54,2	48,6	33,5
H_2SiFl_6 %	2,7	14,9	10,1	4,7	5,0	6,8	8,1	6,3	10,6
H_2SO_4 %	—	0,8	0,8	4,0	1,9	1,4	1,2	0,8	1,6

Transportgefäss für (technische) Flusssäure, Eckelt (Ch. Z. **16**, 17).

Bildungswärme. H + Fl (Gas) = HFl (Gas) + 38,9 Cal., H + Fl aq = HFl aq + 50,4 Cal. (Berthelot und Moissan, A. ch. [6] **23**, 570).

Wässerige Flusssäure. SG. einer nahezu reinen wässerigen HFl mit 91,1 % Säure = 1,148, demnach nicht übereinstimmend mit der Angabe von Bineau (I, 586), Zellner (M. **18**, 749).

SG. und Gehalt wässeriger Flusssäure nach Eckelt (Ch. Z. **22**, 225).

Grade Bé.	SG.	% HFl	Grade Bé.	SG.	% HFl	Grade Bé.	SG.	% HFl
1	1,0069	2,32	16	1,1239	32,78	31	1,2716	66,61
2	139	4,04	17	326	35,45	32	828	68,76
3	211	5,76	18	415	37,53	33	943	70,91
4	283	7,48	19	506	39,91	34	3059	73,06
5	356	9,20	20	598	42,29	35	177	75,21
6	431	10,92	21	691	44,67	36	298	77,36
7	506	12,48	22	786	47,04	37	421	79,51
8	583	14,04	23	883	49,42	38	546	81,66
9	661	15,59	24	981	51,57	39	674	83,81
10	740	17,15	25	2080	53,72	40	804	85,96
11	820	18,86	26	182	55,87	41	937	88,10
12	901	21,64	27	285	58,02	42	4072	90,24
13	983	24,42	28	390	60,17	43	211	92,30
14	1067	27,20	29	497	62,32	44	350	94,54
15	1152	29,98	30	605	64,47	45	493	96,69

Im Funkenspektrum des HFl hat Moissan (Le Fluor et ses Composés, 100) bei Anwendung von Pt-Elektroden die Fl-Linien λ = 704, 640, 634, 223 neben der H-Linie λ = 656,2 und neben einer Anzahl von Pt-Linien beobachtet. Die angeführte H-Linie war auch, jedoch

bloss zwischen Pt-Elektroden im Spektrum des freien Fl zu sehen, während sie bei Anwendung von Au-Elektroden fehlte.

Zusammensetzung. Durch Messung des aus einem bekannten Vol. Fl-Gas nach $H_2O + Fl_2 = 2\,HFl + O$ entstehenden Vol. O, der dabei gebildeten Menge von HFl, sowie durch Messung des bei der Elektrolyse von HFl an der Kathode entwickelten Vol. H und des durch Umsetzung des entstandenen Fl mit H_2O erzeugten Vol. O hat Moissan (C. r. **130,** 544; Bl. [3] **23,** 269) festgestellt, dass HFl aus gleichen Vol. H und Fl entsteht, bezw. in gleiche Vol. der beiden Gase zerfällt. Aus der D. des HFl-Gases, der D. des Fl-Gases und dem Vol.-Verhältnisse von H : Fl im HFl ergibt sich, dass 1 Vol. H + 1 Vol. Fl = 2 Vol. HFl (Moissan, l. c.).

Paternò und Peratoner finden auf kryoskopischem Wege (Re. A. L. **6,** 306) das MG. der HFl in wässeriger Lsg. der Formel H_2Fl_2 entsprechend. In sehr verd. Lsgn. scheint Dissociation zu einfachen Mol. einzutreten.

Chemisches Verhalten. Trockenes HFl-Gas erh. sich mit P_2O_5 und bildet gasförmiges $POFl_3$; P_2O_5 kann daher nicht zum Trocknen von HFl verwendet werden (Moissan, Bl. [3] **5,** 458). — Bei 250° wird von HFl-Gas $NaNO_3$ vollständig in NaFl übergeführt, $Na_2P_2O_7$ nicht angegriffen, die Arsensäure der Pyroarseniate unvollständig, die Vanadinsäure aus Natriumvanadat nach 1½ Stunden etwa zur Hälfte verdrängt (E. F. Smith und F. L. Meyer, J. Am. Soc. **17,** 735).

Lösungsvermögen wässeriger HFl für HgO, CuO, Cu_2O, CdO, PbO: A. Jaeger (Z. anorg. Ch. **27,** 22). — $AgJO_3$ wird von HFl in 40%iger Lsg. nicht verändert; HJO_4, $KClO_3$, $KMnO_4$ kryst. aus solcher Säure unverändert aus; $KBrO_3$ zerfällt beim Erwärmen mit derselben theilweise in Br und O. Die Jodate des Ca, Ba, Ni werden durch sie in Fluoride übergeführt, hingegen die Jodate der Alkalimetalle in Fluoroxyjodate (siehe S. 246, Weinland und Lauenstein, B. **30,** 866).

Die Metallsalze, welche unlösl. oder wlösl. sind in H_2O, sind noch weniger lösl. in HFl-haltigem H_2O. Man erhält daher aus freie HFl enthaltenden Lsgn. der Fluoride des Cu, Mn Hg durch Zusatz von Oxalsäure die entsprechenden Oxalate. Beim Erh. der gepulverten Fluoride mit konz. Lsgn. von Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure wird die HFl ausgetrieben, so aus $CaFl_2$, $MgFl_2$ und den Fluoriden der seltenen Erden. Aus Lsgn. von $CuFl_2$ fällt SO_2 das Salz $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2\,H_2O$, aus einer HFl enthaltenden Lsg. von AgFl werden durch Arseniate, Chromate und Nitrite die entsprechenden Ag-Salze gefällt (Paternò und Alvisi, R. A. L. [5] **7,** I, 327; G. **28,** II, 18). Aus HFl enthaltenden Lsgn. von KFl, sowie der K-Salze der Fluoroxysäuren des U, W und Mo fällt Oxalsäure Kaliumtetraoxalat $KHC_2O_4 \cdot C_2O_4H_2 \cdot 2\,H_2O$; die Oxalsäure zersetzt auch K_2SiFl_6, Kryolith, Triplit aus Schlackenwald, macht jedoch aus fluorhaltigem Glimmer kein HFl frei. Im Kryolith wird sowohl durch Oxalsäure wie durch Wasserdampf bei Rothglut vorerst das Al_2Fl_6 angegriffen (Paternò und Alvisi, R. A. L. [5] **7,** II, 15; G. **28,** II, 24).

Hydrate. Wässerige HFl mit 70 % der Säure — wie auch wasserfreie HFl — erstarrt noch nicht bei — 70°, 43,4%ige Säure bildet bei — 45° harte durchsichtige Massen, welche allmählich die ganze Flüss. erfüllen, 55%ige bei derselben T. am Boden des Gefässes eine durchsichtige kryst. Ausscheidung, an der Oberfläche der Flüss. kryst. Schüppchen, ohne ganz zu erstarren. Die Krystallschuppen sind $HFl . H_2O$ und schmelzen bei — 35°. Ein Dihydrat $HFl . 2H_2O$ wurde nicht erhalten (Metzner, C. r. **119,** 682).

Metallfluoride. Die Kurve der Bildungswärmen der Metallfluoride in wässeriger Lsg., wie sie sich aus den Bestimmungen von Guntz, Moissan, Berthelot und Petersen ergibt, zeigt nahezu denselben Verlauf wie die der Metallchloride und Sulfate. Grössere Abweichungen zeigten sich bloss bei unlösl. Fluoriden von Cu, Sr und Mg und ausserdem bei Lithiumfluorid. Aus dem Gang der Kurve geht hervor, dass auch die Bildungswärme der Metallfluoride eine periodische Funktion der AG. der Metalle ist (Richards, Proc. of chem. Sect. of the Franklin Inst. III, **1891,** 21, 4. 52).

H_2O_2 wirkt auf die Fluoroxysalze von Mo ,W und Nb, sowie auf die Fluoride von Ta und Ti im Sinne der nachstehenden Gleichungen ein: $MoO_2Fl_2 + H_2O_2 = MoO_3Fl_2 + H_2O$, $WO_2Fl_2 + H_2O_2 = WO_3Fl_2 + H_2O$, $NbOFl_3 + H_2O_2 = NbO_2Fl_3 + H_2O$, $TaFl_5 + H_2O_2 = TaO_2Fl_3 + 2HFl$, $TiFl_4 + H_2O_2 = TiO_2Fl_2 + 2HFl$ (Piccini, Z. anorg. Ch. **10,** 438; Näheres bei den betreffenden Verbindungen).

Nachweis. HFl lässt sich am besten mit Phenolphthaleïn oder Rosolsäure, bei einiger Uebung auch mit den anderen gebräuchlichen Indikatoren, Methylorange ausgenommen, titriren (Haga und Osaka, Ch. N. **71,** 98), nach Zellner (M. **18,** 749) mit befriedigender Genauigkeit nur dann, wenn man die Säure mit überschüssigem Alkali kurze Zeit kocht und dann heiss zurücktitrirt. Einzelnheiten über das Wägen, Messen und Bestimmung des SG. bei wässeriger HF im Originale. — Methoden zur Bestimmung, Carnot (C. r. **114,** 750), Windisch (Wschr. f. Brauerei **13,** 449), Hefelmann und Mann (Ph. C. **16,** 249), Rivière und Hubert (M. sc. [4] **9,** I, 324).

Awendung der Fluorwasserstoffsäure und ihrer Salze. In Amerika wird HFl zur Befreiung von Eisengussstücken von Sand und Fe_3O_4 verwendet und bei Bohrungen auf Petroleum und Erdgas in die Bohrlöcher eingegossen, um durch Auflösung von Gestein dem Erdöle oder Gase einen Ausweg zu schaffen (Stahl, Z. angew. Ch. **1896,** 225; Am. **18,** 415). — Die HFl und $SiFl_4$ enthaltenden Abgase vom Aufschlussprozesse der Superphosphatfabrikation, deren Befreiung von den Fl-Verbindungen gesetzlich vorgeschrieben ist, werden mit fein vertheiltem H_2O in Berührung gebracht und die so gewonnenen sauren Flüss. der 1. und 2. Absorptionskammern vom SG. 10 bis 12° Bé., theils durch Behandlung mit 10%iger Lsg. von NaCl auf Na_2SiFl_6, theils auf Kessler'sche Fluate, das sind Lsgn. von Al- und Mg-Silicofluorid, verarbeitet, welche als Härtungsmittel für Kalk- und Sandsteine dienen, oder auch zur Herstellung eines Konservirungsmittels für Stalldünger verwendet. Zu diesem Behufe lässt man die Flüss.

von Lehmpulver aufsaugen, trocknet und mahlt sodann. Dieses Streupulver wird in Kombination mit einem zweiten gebraucht, welches aus in Kieselguhr aufgesaugter H_2SO_4 (oder auch aus gemahlenem Bisulfat) besteht (Elschner, Ch. Z. **24**, 795). — Netto (Z. angew. Ch. **1890**, 45) glaubt, dass das von ihm dargestellte dem Kryolith analog zusammengesetzte Produkt $6 NaFl . Mg_3Fl_6$ technischer Verwendung an Stelle von Kryolith fähig wäre, wenn es billiger dargestellt werden könnte. — HFl, 10 g für je 1 hl Maische, hat sich in der Spiritusbrennerei als nützlich erwiesen, indem er die schädliche Milchsäure- und Buttersäuregährung unterdrückt, die Verzuckerung der Stärke durch die Diastase beschleunigt und die Zuckerausbeute, somit auch die Ausbeute an Alkohol erhöht; Fluoriden kommt nur die erste der aufgezählten Wirkungen zu. Hingegen üben sie bei ungenügenden Mengen von Hefe einen günstigen Einfluss auf die Alkoholausbeute aus. Grössere Mengen HFl hemmen die geistige Gährung; gegen Fluoride ist diese weniger empfindlich (Effront, M. sc. [4] **4**, 449, 790; Märcker, Z. Sp. **13**, 217; siehe dagegen Heinzelmann, Z. Sp. **13**, 247, 267). — Während gewisse Heferassen in Berührung mit Alkalifluoriden in Lsg. bloss ihr Wachsthum einstellen, jedoch lebensfähig bleiben, gehen andere hierbei zu Grunde. Daraus ergibt sich eine Anwendung dieser Fluoride bei der Reinzucht der Hefe (Effront, Bl. [3] **6**, 705; vergl. Baekeland, Am. **14**, 212; Jörgensen und Holm, M. sc. [4] **7**, 179; Z. Sp. **16**, 150; Effront, ibid. [4] **7**, 182). — Saare (Z. Sp. **15**, 50) findet die antiseptische Wirkung eines in Bezug auf Kosten eben noch zulässigen Zusatzes von 20 g HFl pro 1 hl nicht genügend, um die Bakterien im Stärkeschlamm der Aussenbassins der Stärkefabriken abzutöten.

Fluor und Jod.

Fluoroxyjodate.

Bei Einwirkung 40%iger HFl auf die Jodate der Alkalimetalle und des Ammoniums wird O durch Fl_2 ersetzt, indem Difluoroxydate entstehen, $MeJO_2Fl_2$, welche sich bei Verdunstung der Flüss. in mässiger Wärme in Form schöner Kryst. ausscheiden. Sie werden mit verd. HFl gewaschen und über KOH getrocknet. Freie HJO_3 kryst. aus wässeriger HFl unverändert aus. Die Difluoroxyjodate können als Doppelsalze des Jodoxyfluorids mit den Alkalifluoriden, somit als $JO_2Fl . FlMe$ oder besser als $\begin{matrix} Fl_2 \\ O \end{matrix} \gg J—OMe$ aufgefasst werden (Weinland und Lauenstein B. **30**, 866; Z. anorg. Ch. **20**, 40). Die einzelnen Verbindungen bei den betreffenden Metallen.

Zeisel.

Schwefel.

i. AG. 32,06; d. AG. 31,83.

Vorkommen. S findet sich, der Thätigkeit von S-Bakterien seine Existenz verdankend, in den Niedermooren Deutschlands; so enthält das Moorwachs von Franzensbad 4,5 % durch blosses Umschmelzen, dann weitere 5,87 % mittelst Kalkmilch gewinnbaren S, das Moorwachs von Elster sogar insgesammt 11,26 % S frei und in Form von Verbindungen (Krämer und Spilker, B. **32**, 2941).

Eigenschaften. Da die von Muthmann (Z. f. Kryst. **17**, 336) aufgestellte Klassifikation der krystallisirten Modifikationen des S häufig Anwendung findet, so wird auch im Nachfolgenden hiervon Gebrauch gemacht werden.

Muthmann (l. c.) unterscheidet 4 Arten von kryst. S, von denen bis jetzt nur die 3 ersten näher untersucht wurden, und zwar: 1. rhombischer S; 2. monosymmetrischer S, $\beta = 84^{0}\ 14'$, a : b : c = 0,99575 : 1 : 0,99983; 3. monosymmetrischer S, $\beta = 88^{0}\ 13'$, a : b : c = 1,06094 : 1 : 0,70944; 4. monosymmetrischer S, Axenverhältniss noch unbekannt.

Hierzu kommen noch Friedel's trikliner S (Bl. [2] **32**, 114) und ein von Engel neuerdings entdeckter, nicht näher klassifizirter monokliner (siehe unten).

A. Krystallisirter S.

1. Rhombischer, oktaëdrischer, α-S. Muthmann's erste Modifikation. Entsteht aus kaltgesättigten Lsgn. beim Verdunsten und liefert mit Se Mischkrystalle mit einem Se-Gehalt bis zu 35 %, ohne dass ihr eine Se-Modifikation entspricht (Muthmann, l. c.).

2. Monokliner, monosymmetrischer, prismatischer β-S. Muthmann's zweite Modifikation. Charakteristisch für diese Art ist ihre Gewinnung aus dem Schmelzflusse (Mitscherlich). Sie gibt mit Se keine Mischkrystalle und entspricht keiner Form des Se (Muthmann, l. c.). Ueber die Kryst. aus dem Schmelzflusse vergl. Brauns (Verh. d. Vers. Deutsch. Naturf. und Aerzte **1899**, II, 189; Ch. C. **1900**, II, 541).

3. Monokliner, monosymmetrischer, β-S. Muthmann's dritte Modifikation. Entsteht bei der Abscheidung des S auf chemischem Wege aus manchen Verbindungen, am besten aus Lsgn. von $Na_2S_2O_3$ und $KHSO_4$ bei langsamer Diffusion in prächtig ausgebildeten, fast weissen Kryst. mit schwachem Stich ins Gelbliche und schönem Perlmutterglanz (Gernez' soufre nacré). S. 113,5°. Sie bildet sich ferner aus heissgesättigten Lsgn., beim Fällen kaltgesättigter Lsgn., auch wohl aus dem Schmelzflusse, gibt mit Se Mischkrystalle (mit 35—66 % Se), entspricht aber keiner Se-Modifikation. Wandelt sich, ohne Veränderung der äusseren Gestalt, manchmal sehr rasch, in α-S um, was oft erst unter dem Polarisationsmikroskop erkannt werden kann (Muthmann, l. c.). Dagegen will Salomon (Z. f. Kryst. **30**, 605) an den nach Bütschli beim allmählichen Erstarren überschmolzener S-Tröpfchen entstandenen Krystallen während eines halben Jahres keine Umwandlung wahrgenommen haben.

4. Monokliner, monosymmetrischer S. Muthmann's vierte Modifikation. Bildet sich mitunter neben der dritten, bei T. unter 14°, am schönsten aus mit S gesättigtem, mit der 4fachen Menge Alk. verd., alkoholischem Schwefelammonium durch freiwillige Zersetzung an der Luft bei etwa 5°. Wegen ihrer ausserordentlichen Labilität nur unvollkommen untersucht.

5. Engel's monokline Modifikation (C. r. **112**, 866). Wird erhalten durch Vermischen von 2 Vol. bei 25—30° ges., auf Zimmer-T. abgekühlter HCl mit 1 Vol. bei gew. T. ges. $Na_2S_2O_3$-Lsg. Das Filtrat vom ausgeschiedenen NaCl trübt sich nach einiger Zeit unter Gelbfärbung. Ehe sich der S absetzt, schüttelt man mit $CHCl_3$ aus, das beim Verdunsten orangegelbe, durchsichtige Krystalle des monoklinen Systems (Friedel, C. r. **112**, 834) von einem unterhalb 100° liegenden S. hinterlässt. Verwandelt sich mit der Zeit nicht in α-, sondern in γ-S. SG. 2,135. — Der aus der Lsg. in HCl flockig ausfallende S ist anfangs in H_2O mit gelber Farbe vollkommen lösl., die Lsg. scheidet aber bald plastischen S ab. — Auch überschmolzener S ist nach Bütschli (Z. f. Kryst. **31**, 277) in H_2O und Glycerin lösl. (siehe auch bei $H_2S_2O_3$, S. 252).

B. Weicher, amorpher, in CS_2 lösl. S. Löst sich, durch Fällung erhalten, in 4—5 Theilen CS_2 rasch und ganz auf, aber nur theilweise, wenn er aus saurer Lsg. gefällt wurde (Tittinger, Pharm. Post **27**, 297).

Eine Abart des weichen S hat Gal (C. r. **114**, 1183) durch Kondensation von S-Dampf auf kalten Flüssigkeitsoberflächen (H_2O, HNO_3, HCl, NaOH) erhalten. Dünne, hellgelbe Plättchen, in CS_2 theilweise lösl.

C. In CS_2 unlösl. S, γ-S. Gelben, weichen S vom SG. 1,87 hat Müller-Erzbach (P. A. **127**, 419 und 421—423) im Jahre 1865 aus H_2S, Oxalsäure und H_2O, Verdampfen des erhaltenen S im CO_2-Strom und Abkühlen des Dampfes in H_2O dargestellt. Der von Sestini später dargestellte S unterscheidet sich von dem eben besprochenen etwas durch die Lösl. in CS_2.

Entgegen den Angaben von Bellamy (C. r. **91,** 330) verhalten sich in CS_2 lösl. und unlösl. S gegen Na_2SO_3-Lsg. gleich (Schmitz-Dumont, B. **25,** 2659). — Die Umwandlung von lösl. S beim Erh. auf 448° in die unlösl. Form ist nach Küster (Z. anorg. Ch. **18,** 365) unabhängig von der Dauer des Erh.

Glasiger S entsteht beim plötzlichen Abkühlen von auf 157 bis 175° erh. S in kaltem H_2O; die Umwandlungs-T. ist etwas höher als die Bildungs-T. des plastischen S. Die auf obige Weise erhaltenen Klumpen zeigen eine äussere Schicht von weichem, dann eine von glasigem S, die Hauptmasse ist prismatisch (Dussy, C. r. **123,** 305).

Ueber blauen (oder grünen) S vergl. Orlow (Ж. **33,** 397, 400; Ch. C. **1901,** II, 522).

Nach Schaum (A. **308,** 18) sind α- und β-Schwefel physikalisch, γ-S mit α- und β-S chemisch isomer.

Härte des S: 2,0 nach der Skala von Mohs. (Rydberg, O. **33,** 353).

Die Volumänderung beim S. beträgt 5% des Vol. im festen Zustande (Toepler, P. A. [2] **53,** 343). — Spezifisches Vol. beim Sied. 0,6757 (Drugman und Ramsay, Soc. **77,** 1228).

Die Zähigkeit des geschmolzenen S sinkt vom S. an bis 156 bis 157°; dann steigt sie schnell und ist schon bei 162° so gross, dass durch eine 1 mm weite Röhre bei 700 mm Hg-Druck nichts mehr abfliesst. Ihr Maximum liegt bei 180°. Setzt man die Zähigkeit des geschmolzenen S bei 115,5° gleich 1, so ist sie bei 156° ca. 1,8 (Olivenöl zeigt bei 25,5° eine etwa 10mal so grosse Zähigkeit als S bei 115,5°) (Brunhes und Dussy, C. r. **118,** 1045). Ueber die Viscosität des S bei höherer T. vergl. Malus (C. r. **130,** 1708). Nach diesem Autor wird S wie bei 360°, so auch durch längeres Verweilen bei 100° dünnflüssig, doch kann S, der seine Viscosität bei 100° verloren hat, wieder in den zähflüssigen Zustand zurückkehren. Ursache der Zähflüssigkeit ist die Gegenwart von gel. oder chemisch gebundenem SO_2. Näheres hierüber Malus (A. ch. [7] **24,** 491).

Der Sied. des S wurde von Callendar und Griffiths (Ch. N. **63,** 1) mit einem Pt-Widerstandsthermometer bei 760 mm zu 444,53° gefunden (g zu 980,61 cm angenommen). Für den Druck H_0 ist Sied. $= 444,53 + 0,082\ (H_0 - 760)$. In einem guten Vakuum dest. S bereits bei 100° merklich (Porter, Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. 191, 65). Dewar (Proc. R. Soc. **14,** 7) nahm sogar bei der Abkühlung eines Theiles eines evakuirten Gefässes mit flüss. Luft eine sichtbare Destillation des S. wahr.

Ueber die Farbe des S-Dampfes vergl. Howe und Hamner (Am. Soc. **20,** 757; Ch. C. **1898,** 2, 1114; O. **36,** 116).

Die spezifische Wärme des viscosen S ist beträchtlich grösser als die des flüss. S, so im Mittel zwischen: 160—201°: 0,279; 160 bis 232,8°: 0,300; 160—264°: 0,300; 201—232,8°: 0,331; 232,8 bis 264°: 0,324 (Dussy, C. r. **123,** 305).

Die beim Uebergang von monoklinem S in rhombischen entwickelte Wärme beträgt 6,4 Cal., von amorphem, in CS_2 unlösl. S in rhombischen 9,1 Cal. (Petersen, O. **8,** 601).

Ueber eine eigenthümliche, noch nicht erklärte Eigenschaft des S berichtet Lepierre (Ch. C. **1890,** I, 693).

Neue Tabellen über das SG. von S-Lsgn. in CS_2 gibt Pfeiffer (O. **15,** 194).

Der Brechungsexponent von S-Lsgn. in CS_2 ergibt sich, nach der n-Formel berechnet, bei 15° gut konstant zu 0,4973, nach der n^2-Formel hingegen mit der Konzentration schwach abnehmend bei 25% zu 0,280—0,276. Von der T. ist das nach der n-Formel berechnete spezifische Brechungsvermögen sehr wenig abhängig (Berghoff, O. **15,** 422).

S löst sich bei 10° in der 9fachen Menge CH_2J_2 und kryst. daraus in der stabilen Modifikation. Geschmolzener S mischt sich mit CH_2J_2 in jedem Verhältniss (Retgers, Z. anorg. Ch. **3,** 343).

Bei hoher T. gibt S ein kontinuirliches Flammenspektrum mit einer Reihe von Banden (Hartley, Ch. N. **67,** 279). — Ueber das Serienspektrum des S vergl. Runge und Paschen (P. A. [2] **61,** 641) und Eder und Valenta (A. W. **67,** 97), über das Dissociationsspektrum Gramont (Bl. [3] **19,** 54), über das Linien- und Bandenspektrum Rancken (Z. anorg. Ch. **18,** 86; Dissertation Helsingfors).

AG. i. 32,0606 (Thomsen, O. **13,** 726), nach den von der Deutschen chemischen Gesellschaft für 1901 herausgegebenen Tabellen i. 32,06, d. 31,83.

MG. Bei niederen T. besteht das S-Molekül aus 8 Atomen. Bei hinreichender Verd. erhält man sowohl nach der kryoskopischen als nach der ebullioskopischen Methode stets auf S_8 stimmende Zahlen, unabhängig von dem Sied. des Lösungsmittels, woraus sich ergibt, dass alle Modifikationen des S in Lsg. gleiches MG. besitzen (Oddo und Serra, G. **29,** II, 343; Gloss, Journ. of Phys. Chem. **2,** 421). Guglielmo (R. A. L. [5] **1,** 210) fand den Dampfdruck von S-Lsgn. in CS_2 bei grösserer Verd. entsprechend S_8, sonst S_8-S_9. Orndorff und Terrasse (Am. **18,** 173) wollten mit CS_2 und Toluol als Lösungsmittel S_9, mit S_2Cl_2 S_2 gefunden haben. Vergl. dagegen Aronstein und Meihuizen (A. néerland. [2] **3,** 89). Barnes (Journ. of Phys. Chem. **3,** 156) rechnet aus der Beziehung zwischen dem Unterschiede der berechneten und der gefundenen D. einerseits und der Zahl der vom gel. Stoff verdrängten Mol. des Lösungsmittels andererseits, unter der Annahme, dass CS_2 einfaches MG. besitze, das MG. des S zu 128 ($= S_4$) oder einem Multiplum, am wahrscheinlichsten S_8. Vergl. auch Biltz (O. **19,** 425). Bei höheren T. (schon vom Sied. des S ab) zerfallen die Mol. S_8 in Mol. S_2, der Zerfall ist bei 900° beendet. Andere Mol. sind weder nachgewiesen noch wahrscheinlich (Biltz, M. **22,** 627; B. **34,** 2490).

Bleier und Kohn (M. **21,** 575; B. **33,** 50) ermittelten nach ihrer Methode der Dampfdichtebestimmung unter vermindertem Druck (M. **20,** 505, 800) die D. des S-Dampfes bei 192°, 214°, 236°, 262° und 310°, und fanden sie mit dem Drucke sehr langsam steigend, aber dem Werthe für S_8 sich asymptotisch nähernd. Vergl. hierzu Schall (B. **33,** 484). Nach Biltz (Biltz und Preuner, M. **22,** 627) eignet sich die Bleier-Kohn'sche Methode zur Aufstellung von Dissociationsisothermen nicht, wohl aber die Methode von Dumas, welche ergibt, dass die Dissociation des S mit fallendem Druck kontinuirlich fortschreitet.

Atomvolum des α-S 15,9, des β-S 16,4, des γ-S 17,1 (Petersen,

O. **8**, 601). Molekularvolum 43,20 (Drugman und Ramsay, l. c.). Atommagnetismus $k = -0,016 . 10^{-6}$ (St. Meyer, M. **20**, 369).

Die Behauptung von Gross (P. A. [2] **46**, 171; Z. f. Elektrochemie **4**, 1, 112; **5**, 48), dass S eine durch Elektrolyse zerlegbare Verbindung sei und ein Element „Bythium" enthalte, fand durch Versuche von Alexander (Z. f. Elektrochemie **5**, 93) keine Bestätigung.

Schwefel und Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff.

H_2S.

Bildung und Darstellung. Ueber die direkte Vereinigung von S und H vergl. Pélabon (C. r. **124**, 686) und Konowalow (Ж. **30**, 371). Nascirender H (aus Sn und HCl, Zn und CH_3COOH, $SnCl_2$ und HCl) vermag S in geringer Menge in H_2S überzuführen. Die Gegenwart eines Lösungsmittels für S (CH_3COOH, weniger gut C_2H_5OH) ist dabei nicht unbedingt nothwendig, befördert aber die Reaktion sehr (Trautmann, Mulh. **1891**, 87).

Zur Darstellung von vollkommen reinem, As-freiem H_2S empfiehlt Michler (Ch. Z. **21**, 659) Calciumsulfhydrat in Lsg. von 19—20° Bé. Der dem aus FeS und HCl entwickelten H_2S beigemengte AsH_3 kann nach Jacobson und Brunn durch langsames Ueberleiten des getrockneten Gases über trockenes J bis auf geringe Spuren entfernt werden. H_2S wird hierbei nicht verändert (Skraup, Z. Oe. A. V. **34**, 72; Ch. C. **96**, I, 469). — Der aus gewöhnlichem FeS bereitete H_2S fällt aus NaOH bei längerem Stehen einen schwarzgrünen, Fe (eventuell Mn und C) enthaltenden Niederschlag. Diese von der Darstellung des Na_2S her bekannte Erscheinung wird von Kunz-Krause (Ph. C. **37**, 569) auf eine Verunreinigung des H_2S mit flüchtigen Fe- oder Mn-Tetrakarbonylen zurückgeführt.

Eigenschaften. D. (Luft = 1) 1,1895 mit einem Fehler von höchstens 0,0004 (das Gas enthielt etwas H) (Leduc, C. r. **125**, 571). S. —82,9°; Sied. bei 755,2 mm Druck —60,4° (Ladenburg und Krügel, B. **33**, 637).

H_2S wird oberhalb 170° von flüss. S absorbirt (Pélabon, C. r. **124**, 35).

Die Bildung von Sulfiden aus H_2S und Metalloxyden findet nur bei Anwesenheit von H_2O statt. Vollkommen trockener H_2S reagirt weder auf Lackmus- noch auf Bleipapier (Hughes, P. Mg. [5] **33**, 471).

Schwefel und Sauerstoff.

Ein Oxyd S_4O_7 wurde von Villiers beschrieben, später aber als $S_4O_5(OH)_2$ bezeichnet. Maumené (Bl. [3] **11**, 196) nennt es Tetrasulfuginsäure.

Thioschwefelsäure.

$H_2S_2O_3$.

Bildung. Entsteht, entgegen den Angaben von Debus, bei der Einwirkung von SO_2 auf feuchte S-Blumen neben einer Polythionsäure bereits bei gewöhnlicher T., noch besser bei 80—90° (Wasser selbst wirkt unter diesen Umständen auf S nicht ein) (Colefax, Ch. N. **65**, 48); ferner nach Halphen (J. ph. [5] **29**, 371) bei der Elektrolyse ammoniakalischer Lsgn. von Alkalisulfiten.

Eigenschaften. Molekulares Leitvermögen $\mu_{32} = 274{,}6$ (Hollemann, R. **14**, 71).

Aus ihren Salzen durch Säuren ausgeschieden, zersetzt sie sich sofort (Hollemann, l. c.; O. **33**, 500; Oettingen, O. **33**, 1). Die Abscheidung von S tritt indessen erst nach einiger Zeit ein, da dieser anfangs in H_2O lösl. ist. Die Reaktion $H_2S_2O_3 = H_2O + SO_2 + S$ ist nach Colefax (l. c.) umkehrbar, die Art des Gleichgewichtes abhängig von der Konzentration der Thiosulfatlösung, von der Natur und der Menge der zugesetzten Säure, sowie der T.; bei höherer T. treten sekundäre Reaktionen zwischen SO_2, $H_2S_2O_3$ und $Na_2S_2O_3$ auf. Nach Vaubel (Z. f. Elektrotechnik u. Elektrochemie **1895**, 273) hingegen verläuft die Reaktion so: $H_2S_2O_3 = H_2S + SO_3$; $H_2S + SO_3 = SO_2 + S + H_2O$; $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$; $3H_2S + SO_3 = 4S + 3H_2O$.

H_2CrO_4 oxydirt zu H_2SO_4, intermediär soll (Longi, G. **26**, II, 119) Tetrathionsäure entstehen, die zwar nicht isolirt, aber auf analytischem Wege nachgewiesen werden konnte: $2H_2CrO_4 + 6H_2S_2O_3 = 3H_2S_4O_6 + Cr_2(OH)_6 + 2H_2O$; $3H_2S_4O_6 + 14H_2CrO_4 + 16H_2O = 12H_2SO_4 + 7Cr_2(OH)_6$. Gleichzeitig tritt H_2S auf. Durch Einwirkung von H_2O_2 auf $Na_2S_2O_3$ entsteht eine basische Verbindung, deren Formel (vielleicht S_2H—OH) analytisch nicht festgestellt werden konnte (Nabl, B. **33**, 3093). — Siehe auch bei der Dithionsäure, S. 260.

Versetzt man die wässerige Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit etwas $NaHSO_3$, so wird sie durch Säuren nicht zersetzt (Aarland, Phot. Arch. **38**, 17). (Konservirung von Fixirbädern in der Photographie.)

Hydroschweflige Säure.

Schützenberger's unterschweflige Säure.

HSO_2 oder $H_2S_2O_4$. Konstitution noch unbekannt.

Geschichtliches. Wurde zuerst von Schönbein (1852—58) beobachtet, der auch ihr Bleichvermögen konstatirte und zeigte, dass alle die hydroschweflige Säure zerstörenden Agentien (auch H_2S) die blaue Farbe wieder herstellen (Schär, B. **27**, 2714).

Bildung und Darstellung. Erst Nabl (M. **20**, 679) ist es gelungen, ein analysenreines Salz darzustellen; er erhielt aus Zn mit SO_2 in absolut alkoholischer Lsg. nach der Gleichung $Zn + 2SO_2 = ZnS_2O_4$

watteähnliche Krystalle von Zinkhydrosulfit. Die Formel der freien Säure kann demnach entweder HSO_2 oder $H_2S_2O_4$ sein. Für die erste Formel spräche die Thatsache, dass saure Salze nicht bekannt sind (Bernthsen und Bazlen, B. **33,** 126), für die zweite die Analogie mit $H_2S_2O_3$ und $H_2S_2O_8$.

Zur Darstellung im grösseren Maassstabe dient nach den eben genannten Autoren die Reaktion: $2 NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O$.

Schwefeldioxyd.

SO_2. Konstitutionsformel $\overset{IV}{S}\begin{smallmatrix}=O\\=O\end{smallmatrix}$.

Bildung. Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen S und feuchtem O bei etwa 160° wurde von Ewan (Ch. N. **70,** 90; P. Mg. [5] **38,** 505) unter Berücksichtigung des Wechsels in der Verdampfungsgeschwindigkeit des S dem O-Druck innerhalb der Grenzen von 40—800 mm proportional gefunden.

Eigenschaften. D_L 2,2639 (Leduc, C. r. **125,** 571). — Eine Tabelle über SG., Volumänderung und mittleren Ausdehnungskoeffizienten gibt Lange (Z. angew. Ch. **1899,** 275; Ch. C. **1899,** 1, 914) über Zusammendrückbarkeit: Z. angew. Ch. **1899,** 300; Ch. C. **1899,** I, 961. — Dielektrizitätskonstante 12,35 bei 22° (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5,** 503).

Die Bildungswärme (S, O_2; SO_2) beträgt nach Petersen (O. **8,** 601) bei Verwendung von

rhombischem S	710,8 Cal.
monoklinem S	717,2 „
amorphem, in CS_2 unlösl. S . . .	719,9 „

Molekularvolum bei —273° 30,0 (Berthelot, C. r. **130,** 713).

Flüssiges SO_2 wird neuerdings in stählernen Flaschen in den Handel gebracht, die auf mindestens 30 Atm. geprüft sind und für je 0,8 L. Fassungsraum mit 1 kg flüss. SO_2 gefüllt werden. Die Handhabung und der Transport ist insoferne nicht besonders gefährlich, als der Druck der SO_2 bei 65,4° erst 20 Atm. beträgt. Reines, trockenes SO_2 greift Fe unterhalb 100° entweder gar nicht oder doch nur höchst unbedeutend an. Technisches SO_2 hingegen reagirt: $2 Fe + 3 SO_2 = FeSO_3 + FeS_2O_3$, und zwar bei einem Gehalte von 0,7 % H_2O erst oberhalb 70°. Da flüss. SO_2 mehr als 1 % H_2O nicht zu binden vermag, ist bei gew. T. ein Unfall nicht zu befürchten, zumal die unlösl. Reaktionsprodukte die Wand des Gefässes schützend überziehen (Lange, Z. angew. Ch. **1899,** 300).

Die spezifische Wärme des flüss. SO_2 drückt Mathias (C. r. **119,** 404) durch die innerhalb —20° bis +155,5° gültige Gleichung

$$m = 0,31712 + 0,0003507\, t - 0,000006762\, t^2$$

aus.

Flüssiges SO_2 wirkt als Lösungsmittel ziemlich stark ionisirend. Die Leitfähigkeit der Salze in SO_2-Lsg. ist durchgehends erheblich,

manchmal sogar stärker als in H_2O-Lsg. — Auch für ebullioskopische Zwecke eignet es sich. Seine Konstante wurde nach der van't Hoff-Beermann'schen Formel zu 15,02 berechnet, gefunden (mit Naphthalin, Toluol und Acetanilid) 15,00. Einige Elektrolyte geben abnorme Zahlen für das MG., manche doppelt, manche halb so grosse (Walden, B. **32,** 2862).

Trockenes SO_2-Gas wird von trockenem H auch bei 280° nicht angegriffen, bei noch höherer T. entsteht H_2S, bei Rothglut H_2O neben S. H_2S entsteht auch beim Entzünden eines trockenen Gemenges von H und SO_2 an der Luft. Ein Gemisch der feuchten Gase wird durch das Sonnenlicht nicht in Reaktion gebracht. Wässeriges SO_2 zersetzt sich bei 150—180° von selbst ohne Einw. von H in H_2SO_4 und S. Alkoholische SO_2-Lsg. lässt mit der Zeit S fallen, gleichzeitig wird Aldehyd gebildet. Nascirender H wirkt viel kräftiger, da seine Bildungswärme (37,9 Cal.) die nur 51,8 Cal. liefernde Reaktion $SO_2 + 3H_2 = 2H_2O + H_2S$ unterstützt, so dass sie bereits bei gew. T. stattfinden kann (Berthelot, A. ch. [7] **14,** 289). Ferner wird SO_2 durch heisse $SnCl_2$-Lsg. zu H_2S (Donath, Fr. **36,** 663) und bei Weissglut auch durch C reduzirt; die bei Rothglut gebildeten Produkte, CS_2 und COS, zerfallen bei erhöhter T. (Scheurer-Kestner, C. r. **114,** 296). Länger fortgesetzte Einwirkung von HJ oder Jodiden bewirkt Zersetzung: $3SO_2 + 2H_2O = S + 2H_2SO_4$. Licht und Wärme begünstigen die Reaktion, die von Berg (Bl. [3] **23,** 499) auf eine intermediär gebildete Jodverbindung zurückgeführt wird, während Volhard (A. **242,** 93; Bl. [3] **23,** 673) annimmt:

$$SO_2 + 4HJ = 2H_2O + 4J + S;$$
$$2SO_2 + 4H_2O + 4J = 2H_2SO_4 + 4HJ;$$
$$3SO_2 + 2H_2O + 4HJ = 3H_2SO_4 + 4HJ.$$

Ganz wenig HJ kann also eine grosse Menge SO_2 in S und H_2SO_4 verwandeln, da sie immer wieder zurückgebildet wird. — Trockenes SO_2 entwickelt aus Nitraten bereits bei gew. T. NO_2 unter Bildung von Sulfat, ohne dass freies SO_3 auftritt. — Mit Chloraten entsteht unterhalb 60° ClO_2, bei höherer T. unter Explosion Cl, SO_3 und SO_2. SO_2 und ClO_2 scheinen nur bei Gegenwart von H_2O zu reagiren, dann aber vollständig, denn feuchtes SO_2 entwickelt aus Chloraten kein ClO_2. Sehr energisch wird die Reaktion bei Anwesenheit leicht oxydabler organischer Substanzen (Alkohol, Aether).

Chromate, Pyrochromate und Permanganate reagiren ähnlich, die Art der Einwirkung hängt von der Natur der Basis ab (Hodgkinson und Young, Ch. N. **66,** 199). — Ueber die Einwirkung von SO_2 auf $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$, PbO_2, Na_2O_2, MgO_2 und HgO bei Gegenwart von H_2O vergl. Meyer (B. **34,** 3606). — Bei —60° wirkt SO_2 nicht mehr bleichend (Pictet, Ch. Z. **19,** 425).

Schweflige Säure.

H_2SO_3. Konstitutionsformel $O{=}\overset{IV}{S}\begin{matrix}-OH\\-OH\end{matrix}$ oder $\begin{matrix}O=\\O=\end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix}-OH\\-H\end{matrix}$.

Konstitution. Die zweite Formel wird dadurch gestützt, dass es Röhrig (Ch. C. **1888,** 535), Schwicker (Ch. C. **1889,** I, 741) und

Barth (O. **9,** 176) gelungen ist, zwei isomere Doppelsalze mit K und Na darzustellen. Sie erleiden aber in wässeriger Lsg. fast vollständige elektrolytische Dissociation und zeigen alsdann übereinstimmende Reaktionen. Fraps hingegen (Am. **23,** 202) hält sie für identisch, da sie sich gegen CH_3J gleich verhalten.

Schwefligsäurehydrat, $SO_2.6H_2O$. Bildet sich auch aus SO_2 und Eis. Die Dissociationsspannung bleibt selbst bei 0° noch weit unter Atmosphärendruck (Villard, A. ch. [7] **11,** 289).

Schwefeltrioxyd.

SO_3; S_2O_6.

Technische Darstellung nach dem Kontaktverfahren. Das von Winkler (D. **218,** 128; D.R.P. 4566; Hauptwerk Bd. I, 627) verwendete stöchiometrische Gemisch von reinem SO_2 und reinem O kann durch die von As-Verbindungen völlig befreiten Röstgase der Pyritöfen ersetzt werden. (Ueber die durch As bewirkte Lähmung der Platinkatalyse siehe bei Sauerstoff, S. 145 f.) Ueberschuss von O (Luft) befördert die Reaktion, N ist hierbei völlig indifferent. — Die Bildung von SO_3 beginnt über 200° und verläuft zwischen 400—430° beinahe quantitativ; Ausbeute bei dieser T. bei Versuchen im Kleinen 98—99 %, in der Technik 96—98 %; bei weiterer Temperatursteigerung geht die Menge des gebildeten SO_3 stark zurück, um bei 900—1000° ganz zu verschwinden. Einmal gebildetes SO_3 ist dagegen bei Abwesenheit von Kontaktsubstanzen auch bei hohen T. sehr beständig. — Zur Absorption des SO_3 behufs Darstellung von H_2SO_4 eignet sich am besten konz. H_2SO_4, deren Konz. durch kontinuirlichen Wasserzufluss auf etwa 98⅓ % erhalten wird (Knietsch, B. **34,** 4069).

Nach Russell und Smith (Proc. Ch. Soc. **16,** 41) entsteht beim Ueberleiten eines trockenen Gemisches von SO_2 und O über trockenen platinirten Bimsstein bei 400—450° sehr wenig SO_3, und zwar um so weniger, je trockener die Gase sind. — Die Bildung von SO_3 bei der Einwirkung von $SO_2 + O$ auf gewisse Oxyde beruht wahrscheinlich auf einer Oberflächenwirkung des Oxydes, deren Betrag von der Natur und den physikalischen Eigenschaften des Oxydes abhängt (l. c.).

Eigenschaften. Die von Marignac (Arch. ph. nat. **22,** 225; **58,** 2289) und Schulz-Sellak (B. **3,** 215) angenommene, von Weber (P. A. **159,** 313) bestrittene Existenz zweier polymerer Modifikationen des SO_3 wurde von Oddo (G. **31,** II, 158) bestätigt.

Flüssige Modifikation, α-SO_3. Prismen vom S. 14,8°. Wird am besten nach Weber (l. c.) dargestellt; hält sich bei 27—30° unverändert, sonst verwandelt es sich innerhalb weniger Stunden in β-SO_3 (Oddo, l. c.). — Besitzt als Lösungsmittel keine Ionisirungstendenz (Walden, Z. anorg. Ch. **25,** 209).

Faserige, unschmelzbare Modifikation. Zersetzt sich langsam bei 50°, schnell bei 100°, unter Bildung von α-SO_3. Löst sich

nur langsam in H_2SO_4, reagirt mit organischen Substanzen viel träger als gew. SO_3, kann sogar mit blossen Fingern angefasst werden (Oddo).

Dielektrizitätskonstante des flüss. SO_3 (bei 19°) 3,64, des festen (21°) 3,56 (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 503).

MG. Schenck A. **316** 1) fasst die flüss. Modifikation als eine Lsg. der polymeren (β-SO_3) in der einfachen Form auf. — Oddo (l. c.) fand das MG. von α-SO_3 in $POCl_3$-Lsg. entsprechend SO_3, das von β-SO_3 im selben Lösungsmittel entsprechend S_2O_6.

Konstitution.

$$\alpha\text{-}SO_2 : \overset{VI}{S}\begin{array}{l}=O\\=O\\=O\end{array} \qquad \beta\text{-}SO_3 : \begin{array}{l}O=\overset{VI}{S}-O-\overset{VI}{S}=O\\O=\;\,S\;-O-\;S\;=O\end{array}$$

(Oddo).

Schwefelsäure.

$$H_2SO_4.\quad \text{Konstitutionsformel}\ \begin{array}{l}O=\overset{VI}{S}-OH\\O=\;\,S\;-OH\end{array}.$$

Bildung und Darstellung. Ozonhaltige Luft oxydirt feuchten S zu SO_3. Sonnenlicht, mässige Temperaturerhöhung (35—40°), Anwesenheit gewisser Substanzen (Humus, $CaCO_3$) beschleunigen die Reaktion; reiner O und ozonfreie Luft sind ohne Einwirkung. Pollacci (Corso di chim. med. farmac. **1**, 227; Ch. Z. **18**, Rep. 125) führt hierauf die Entstehung der natürlich vorkommenden H_2SO_4 zurück.

Die technische Darstellung der H_2SO_4 hat durch den von Lunge und Rohrmann konstruirten Plattenthurm eine werthvolle Verbesserung erfahren. In Verbindung mit einem wesentlich verkleinerten System von Bleikammern (ganz lassen sich diese nicht vermeiden, vergl. Gilchrist, Ch. Soc. Ind. **18**, 459) erlauben sie eine ganz bedeutende Steigerung der Leistungsfähigkeit (40—48 %), da sie eine sehr innige Mischung der auf einander einwirkenden Stoffe bewirken und daher pro m^3 Rauminhalt wesentlich grössere Mengen Pyrit zur Verbrennung gelangen können. Ueber den ähnlich wirkenden, in der Konstruktion aber verschiedenen Röhrenthurm berichtet Gilchrist (l. c.). Bezüglich weiterer Daten, sowie anderer Neuerungen muss auf die betreffenden Handbücher verwiesen werden. — Siehe auch bei SO_3.

Eigenschaften. Gefrierpunkt + 10,5° (Pictet, C. r. **119**, 642). — Bereits bei gew. T. flüchtig (König, Proc. chem. sect. of Franklin-Inst. Febr.; Ch. C. **1891**, I, 693; Colefax, Ch. N. **63**, 179). Dagegen Johnson (Ch. N. **68**, 211).

Die Molekularwärme, berechnet aus der Wärmekapazität der wässerigen Lsgn., findet Biron (Ж. **31**, 171; Ch. C. **1899**, 1, 1203) zu 32,88.

Schwefelsäure und Wasser. Die Tabellen von Lunge und Isler über die SG. von H_2SO_4-Lsgn. sind nach Richmond (Ch. N. **69**, 236) weniger zuverlässig als die seinigen, bei deren Aufstellung

die H_2SO_4 als $(NH_4)_2SO_4$ bestimmt wurde. — Ueber die Wärmeentwickelung bei der Einwirkung kleiner H_2O-Mengen auf konz. H_2SO_4 siehe Berthelot (A. ch. [7] **13**, 77). — Die Oberflächenspannung von wässerigen Lsgn. erreicht ein Maximum beim Vermischen annähernd gleicher Mengen H_2SO_4 und H_2O; für stark konz. Lsgn. ist T.-Aenderung nur von geringem Einfluss (Linebarger, Am. Soc. **22**, 5). — Ueber die magnetische Drehung von H_2SO_4-Lsgn. vergl. Forchheimer (O. **34**, 20). — Eine die Gefrierpunkte wässeriger Lsgn. enthaltende Tabelle geben Thilo (Ch. Z. **16**, 1688) und Pictet (C. r. **119**, 642).

Die Leitfähigkeit einer Normallösung (1/2 Mol. im Liter) vom SG. 1,0306 (bei 18°) beträgt $K \times 10^7 = 183$ (bei 18°, bezogen auf Hg von 4°) (Loomis, P. A. [2] **60**, 547).

Ueber die Ionisation in verd. wässerigen Lsgn. vergl. Whetham (Proc. R. Soc. **66**, 192).

Hydrate. Die Hydratbildung der H_2SO_4 bei Gegenwart von Essigsäure hat Jones (Am. **16**, 1; O. **13**, 419) studirt und schliesst aus seinen Ergebnissen, dass höhere Hydrate als $H_2SO_4 + 2H_2O$ nicht zu bestehen scheinen.

Monohydrat, $H_2SO_4 + H_2O$. Gefrierpunkt + 3,5° (Thilo, Pictet, l. c.). Hiergegen behauptet Hillmayr (M. **18**, 27), dass der Gefrierpunkt von H_2SO_4 durch Wasserzusatz nicht auf + 4° gebracht werden könne.

Dihydrat, $H_2SO_4 + 2H_2O$. Wird durch Abkühlen mit flüss. Luft als amorphe, glasartige Masse gewonnen. Theilweise aufgethaut, krystallisirt das Ganze bei tüchtigem Umrühren. Durch Impfen mit einem so erhaltenen Krystallfragment kann man mit CO_2-Aetherbrei auf — 75° abgekühltes Dihydrat sofort krystallisirt erhalten, während das bei starker Unterkühlung spontan verfestigte Produkt immer amorph ausfällt. Der Gefrierpunkt ist — 38,9° (in einem kleinen Beckmannschen Apparat bestimmt) (Biron, Ж. **31**, 517; Ch. C. **1899**, II, 467), während Pictet und Thilo (l. c.) — 70° angeben. — Das Maximum der Kontraktion beim Vermischen von H_2SO_4 mit H_2O entspricht nach Pickering (Ch. N. **65**, 14) nicht der Bildung des Dihydrats.

Tetrahydrat. Gefrierpunkt — 69,0° (Biron, l. c.).

H_2SO_4 wird bereits bei gewöhnlicher T., schneller bei etwa 250° von H theilweise zu SO_2 reduzirt. Leitet man 1 Stunde lang H durch H_2SO_4, so bildet sich kein SO_2 (welches übrigens unter diesen Umständen auf H nicht einwirkt), doch wurden von 16 cm^3 H, die mit 3,7 cm^3 H_2SO_4 im Rohr eingeschlossen waren, binnen 2 Monaten 3/4 absorbirt. Licht ist ohne Einfluss. — Die entwickelte Wärmemenge beträgt für: $H_2SO_4 + H_2 = SO_2 + 2H_2O$ — 192,2 + 207,3 = 15,1 Cal. Die Reaktion wird durch die zunehmende Verdünnung der H_2SO_4 begrenzt (Berthelot, C. r. **125**, 743; A. ch. [7] **13**, 64).

Die Reduktion durch Cu ist nach Andrews (Am. **10**, 251) von der T. abhängig, bei 0° findet keine Einwirkung statt (dagegen Baskerville, Am. Soc. **18**, 942); im Luftstrome allerdings löst H_2SO_4 auch bei gew. T. viel Cu ohne SO_2-Entwickelung auf.

Ueber die Einwirkung der verschiedenen Elemente auf H_2SO_4 siehe bei diesen; Adie (Proc. Ch. Soc. **15,** 132) fand die Zersetzungstemperatur fallend bei steigendem AG. Ueber die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Metalle vergl. Berthelot (A. ch. [7] **14,** 176).

Pyroschwefelsäure.

$H_2S_2O_7$.

Technische Darstellung. SO_3 (siehe daselbst) wird in konz. H_2SO_4 gel. Gusseiserne Gefässe sind zu vermeiden, da sie zwar wenig angegriffen, aber gelegentlich zersprengt werden. Schmiedeeisen ist gegen Oleum mit ca. 27 % SO_3 praktisch vollständig passiv (Knietsch, B. **34,** 4069).

Eigenschaften. Tabellen über S., SG., spezifische Wärme, Lösungswärme, elektrischen Widerstand, angreifende Wirkung auf Fe, Sied., Dampfdruck, Ausflussgeschwindigkeit, kapillare Steighöhen von Oleum gibt Knietsch (l. c.).

Ueberschwefelsäure.

Perschwefelsäure. Peroxydschwefelsäure.

$$H_2S_2O_8 = HO . SO_2 . O . O . SO_2 . OH.$$

Bildung und Darstellung. Wird erhalten durch Elektrolyse einer H_2SO_4 vom SG. 1,35—1,5 mit einem Strom von 500 Amp. pro dm^2. Ausbeute 67,5 % (Elbs und Schönherr, Z. f. Elektrot. und Elektroch. **1895,** 245, 417, 468).

Ueber die technische Darstellung ihrer Salze siehe bei diesen. Ueber die Bildung von $H_2S_2O_8$ im Bleisammler: Schoop (Z. f. Elektrot. und Elektroch. **1895,** 273).

Die Molekulargrösse entspricht nach Löwenherz (Ch. Z. **16,** 838), abgeleitet aus dem kryoskopischen Verhalten des K-Salzes, der Formel $H_2S_2O_8$. Den gleichen Schluss zieht Bredig (O. **12,** 230) aus der Zunahme der molekularen Leitfähigkeit des K-Salzes mit der Verdünnung. Vergl. auch Moeller (O. **12,** 555), Berthelot (C. r. **112,** 1418), Lowry und West (Soc. **77,** 950).

Die Bildungswärme aus rhombischem S ist

$$S_2 + O_8 + H_2 + \text{Wasser} = \text{verd. } H_2S_2O_8 + 316{,}2 \text{ Cal.}$$
$$S_2 + O_7 + H_2O + \text{Wasser} = \text{verd. } H_2S_2O_8 + 247{,}2 \text{ Cal.}$$

Hingegen werden bei der Zersetzung

$$H_2S_2O_8 \text{ (verd.)} + H_2O = 2\,H_2SO_4 \text{ (verd.)} + O$$

34,8 Cal. frei (Berthelot, C. r. **114,** 875).

Reaktionen. Ueberschwefelsäure und ihre löslichen Salze [meistens wird wegen seiner grösseren Löslichkeit $(NH_4)_2S_2O_8$ verwendet]

wirken wegen ihrer leichten Zersetzung $[(NH_4)_2S_2O_8 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + O)]$ stark oxydirend. Beim Erwärmen für sich entwickeln sie ozonhaltigen O, mit HCl Cl. Aus KJ wird anfangs J freigemacht, dann weiter oxydirt zu HJO_3. Cr_2O_3 in Salzen wird in CrO_3, MnO in MnO_2 übergeführt, Alkohol sehr energisch in Aldehyd. Infolge dessen finden sie vielseitige Anwendung in der Technik. — $(NH_4)_2S_2O_8$ kann im Bunsenelement als Depolarisator an Stelle der HNO_3, ferner als Oxydationsmittel in der Maassanalyse Verwendung finden (Elbs, Ch. C. **1894,** II, 407; Z. angew. Ch. **1897,** 195; Namias, L'Orosi **23,** 218; Marshall, Proc. R. Soc. Edinb. **22,** 388; Ch. Soc. Ind. **16,** 396; J. pr. [2] **59,** 771; Ch. C. **1891,** II, 840). — Ueber die Rolle der $H_2S_2O_8$ im Bleisammler vergl. Elbs und Schönherr (Z. f. Elektrot. und Elektroch. **2,** 471).

Sulfomonopersäure.

Caro'sche Säure.

$$H_2SO_5 = SO_2<^{OH}_{O\,.\,OH}.$$

M. Traube (B. **22,** 1518; **24,** 1764; **25,** 95) hatte in elektrolysirter H_2SO_4, die längere Zeit gestanden war, das Verhältniss zwischen H_2SO_4 und aktivem O wie 1 : 1 gefunden und die Formel der Substanz, des Sulfurylhyperoxydes, SO_4 geschrieben. Bei späterer Nachprüfung (B. **26,** 1481) fand er in frisch elektrolysirter H_2SO_4 stets ein Verhältniss 2 : 1, entsprechend Berthelot's „acide persulfurique“, (Schwefelheptoxyd), weshalb er seine anfänglichen Behauptungen widerrief. — In der That enthält frisch elektrolysirte H_2SO_4 Peroxydschwefelsäure, die bei längerem Stehen mit konz. oder mässig konz. H_2SO_4 nach $HO\,.\,SO_2\,.\,O\,.\,O\,.\,SO_2\,.\,OH + H_2O = H_2SO_4 + HO\,.\,SO_2\,.\,O\,.\,OH$ in Caro'sche Säure übergeht.

Weitergehende Hydrolyse liefert H_2SO_4 und H_2O_2 (Caro, Z. angew. Ch. **1898,** 849; Baeyer und Villiger, B. **34,** 853).

Nach Lowry und West (Proc. Chem. Soc. **16,** 126; Soc. **77,** 950) entspricht die Zusammensetzung der Säure der Formel

$$H_2O_2\,.\,4\,SO_3.$$

In freier Form oder in Form von Salzen konnte sie noch nicht erhalten werden.

Der beim Stehen einer die Caro'sche Säure enthaltenden Masse auftretende, an Chlorkalk erinnernde Geruch beruht vielleicht auf der Bildung einer Verbindung S_2O_8 (Baeyer und Villiger, l. c.). Aus $K_2S_2O_8$ und konz. H_2SO_4 dargestellte unverd. Caro'sche Säure reduzirt festes $KMnO_4$ und $KMnO_4$-Lsg. sehr energisch, sie kann deshalb mit Permangansäureanhydrid ($KMnO_4$ + konz. H_2SO_4) titrirt werden; hierbei wird die ganze Menge des im Persulfat enthaltenen aktiven O entwickelt. Da unverd. Caro'sche Säure weder durch $MnSO_4$, noch durch die zum Schlusse der Titration vorhandene Flüss. zersetzt wird, so kann der erhaltene O-Ueberschuss, $^1/_3$ mehr als dem Verhältniss $Mn_2O_7 : 5\,O$ entspricht, nur von der Zersetzung einer höheren Persäure, $(HO_3S\,.\,O\,.\,O\,.\,SO_3H)_3$, herrühren. Arbeitet man mit verd.

H_2SO_4, so erfolgt partielle Hydrolyse zu Trisulfotripersäure, $(HO_3S . O . OH)_3$ (= unverd. Caro'sche Säure), die bei starker Verd. in einfache Mol. $HO_3S . O . OH$, gewöhnliche, verd. Caro'sche Säure von Baeyer und Villiger, zerfällt, die mit $KMnO_4$ träge reagirt und durch Katalysatoren zersetzt wird (Bach, B. **33**, 3111). — Bei der Einwirkung von wasserfreier H_2SO_4 auf $K_2S_2O_8$ entsteht ein Produkt, das sich gegen $HMnO_4$ und Titansäure wie Wasserstoffsuperoxyd verhält (Bach, B. **34**, 1520).

Thionsäuren.

Konstitution. Die Bestimmung der elektromotorischen Kräfte an den Salzen ergab (Hertlein, O. **19**, 287), dass komplexe Verbindungen von ihnen mit Hg- oder Ag-Salzen nicht existiren. Hieraus kann der Schluss gezogen werden, dass sie das Metall nicht an S gebunden enthalten. Die physikalischen, sowie chemischen Eigenschaften der Kaliumpolythionate harmoniren entschieden besser mit den von Mendelejew aufgestellten Konstitutionsformeln, als den von Debus bevorzugten:

$K . SO_2 . O . S . SO_2 . OK$, $KS . SO_2 . O . S . SO_2 . OK$ und $KS_2 . SO_2 . O . S . SO_2 . OK$ (Hertlein, l. c.).

Reaktionen. Mit $BaCl_2$ gibt keines der Salze einen Niederschlag. $Hg_2(NO_3)_2$ fällt aus Penta- und Tetrathionatlösung einen gelben, aus Trithionat einen schwarzen Niederschlag; $CuSO_4$ gibt in der Kälte keine Reaktion, in der Siedehitze entsteht mit Trithionat ein schwarzer Niederschlag. Charakteristisch ist für das Pentathionat seine leichte Zersetzlichkeit mit Basen (Hertlein, l. c.).

Dithionsäure.

Unterschwefelsäure.

$H_2S_2O_6$.

Bildung und Darstellung. $H_2S_2O_6$ entsteht in geringer Menge (neben H_2SO_4 als Hauptprodukt) bei der Oxydation von SO_2 mit $KMnO_4$ (Dymond und Hughes, Proc. Ch. Soc. **1896/7**, Nr. **175**, 42; Soc. **71**, 314). Die von Sokolow und Malschewski behauptete, von Otto anfangs vertheidigte Bildung aus $NaHSO_3$ und J entspricht, wie Spring und Bourgeois nachgewiesen haben (Bl. [3] **6**, 920; Ch. C. **1892**, I, 145) und Otto später zugab (A. P. **230**, 1), nicht den Thatsachen. — Bei der Einwirkung von H_2O_2 auf $BaSO_3$ bilden sich geringe Mengen Dithionat ($2 H_2SO_3 + H_2O_2 = 2 H_2O + H_2S_2O_6$), welches sehr schnell zu Sulfat weiter oxydirt wird (Nabl, M. **22**, 737). — Mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. (1 : 3) reagirt H_2O_2, wenn das auftretende Alkali sogleich neutralisirt wird, nach: $2 Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = 2 NaOH + Na_2S_2O_6$. Sonst bleiben nach: $16 Na_2S_2O_3 + 8 H_2O_2 = 12 Na_2S_2O_3 + 2 Na_2SO_4 + Na_2S_2O_6 + Na_2S_4O_6 + 8 H_2O$ ³/₄ des $Na_2S_2O_3$

unverändert, wenn $Na_2S_2O_3$ im Ueberschuss vorhanden war und nicht erwärmt wird. Intermediär tritt NaOH auf. Ueberschüssiges Peroxyd oxydirt die Dithionsäure weiter zu H_2SO_4 : $H_2S_2O_6 + H_2O_2 = 2H_2SO_4$ (Nabl, l. c.).

Die Bildung von Mangandithionat aus MnO_2 und H_2SO_3 vollzieht sich nach: $2MnO_2 + 3H_2SO_3 = Mn_2^{III}(SO_4)_3 + 3H_2O + O$; $Mn_2(SO_4)_3 = MnSO_3 + MnS_2O_6$; $MnSO_3 + O = MnSO_4$ (Meyer, B. **34,** 3606). — Bei Verwendung von $Mn_2O_3 . H_2O$ wird ca. 1/4, von $Co_2O_3 . 3H_2O$ ca. 3/4 der gebildeten $H_2S_2O_6$ zerstört (Carpenter, Proc. Ch. Soc. **17**, 212). — Höchste Ausbeute liefert die Reaktion $Fe_2(OH)_6 + 3SO_2 = FeS_2O_6 + FeSO_3 + 3H_2O$; nur ein sehr kleiner Theil der Dithionsäure zerfällt, wahrscheinlich nach: $FeS_2O_6 = FeSO_4 + SO_2$ (Carpenter, l. c.). — Ueber die Einwirkung von SO_2 bei Gegenwart von H_2O auf $Fe(OH)_3$, $Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$ PbO_2, Na_2O_2, MgO_2 und HgO vergl. Meyer (l. c.).

Konstitution. Die molekulare Leitfähigkeit des Ba-, sowie das auf kryoskopischem Wege ermittelte MG. des Na- und Ba-Salzes erweisen die Säure als zweibasisch (Meyer, l. c.).

Trithionsäure.

$H_2S_3O_6$.

Ueber ihre angezweifelte Entstehung aus Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$ und J vergl. Colefax (Ch. N. **65,** 47; **66,** 292; Soc. **61,** 1083) und Spring (Ch. N. **65,** 247).

Schwefel und Chlor.

Einfach-Chlorschwefel.

S_2Cl_2.

Dielektrizitätskonstante 4,8 bei 22° (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5,** 503). — S_2Cl_2 als Lösungsmittel wirkt ionisirend (Walden, Z. anorg. Ch. **25,** 209).

Zweifach-Chlorschwefel.

SCl_2.

Eigenschaften. Die Siedemethode ergibt für SCl_2 in Benzol und CCl_4 sehr schwache Tendenz zur Polymerisation, die Gefriermethode in Benzol einfaches MG. (Oddo, G. **31,** II, 222).

Schwefeloxytetrachlorid.

Ogier's Schwefeloxychlorid.

S_2OCl_4.

Ist nach Knoll (B. **31,** 2183) kein chemisches Individuum, sondern ein Gemenge von S_2Cl_2, SO_2Cl_2 und $SOCl_2$.

Schwefligsäurechlorid.

$SOCl_2$.

Eigenschaften. Dielektrizitätskonstante 9,05 bei 22° (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 503). — MG. In Benzol monomolekular, zeigt es in $CHCl_3$ schwache Tendenz zur Polymerisation (Oddo, G. **31**, II, 222). — $SOCl_2$ als Lösungsmittel wirkt ionisirend (Walden, Z. anorg. Ch. **25**, 209).

Mit Mineralsäuren liefert $SOCl_2$ im Allgemeinen Chlorhydrine, so mit H_2SO_4 Monochlorhydrin und Dichlorhydrin; HNO_3 wirkt sehr heftig ein, weniger HPO_3, H_3PO_4 und H_3BO_3 (Moureu, C. r. **119**, 337). Trockener H_2S wirkt nur langsam ein: $2SOCl_2 + 2H_2S = 4HCl + SO_2 + 3S$, $2SOCl_2 + H_2S = S_2Cl_2 + SO_2 + 2HCl$ (Besson, C. r. **123**, 884), sehr lebhaft hingegen wird die Reaktion (gemäss der ersten Gleichung) bei Gegenwart von $AlCl_3$ (Ruff, B. **34**, 1749). Trockener HJ in Kältemischung reagirt nach: $2SO_2Cl_2 + 4HJ = 4HCl + 4J + SO_2 + S$ (Besson, l. c.).

Chloride der Schwefelsäure.

Chlorsulfonsäure.

HSO_3Cl.

Chemisches Verhalten. Bei steigender T. zerfällt HSO_3Cl nach:

$$SO_3HCl = SO_3 = HCl$$

(Williams); bei höherer T. besteht ein Gemenge von SO_3HCl, SO_2Cl_2 und H_2SO_4, bei noch höherer T. treten ausserdem SO_2, Cl und H_2O auf, gemäss der Gleichung: $SO_3 + 2HCl = SO_2 + H_2O + Cl_2$ (Ruff, B. **34**, 3509).

Sulfurylchlorid.

SO_2Cl_2.

Eigenschaften. SG. bei 0° 1,7045; bei 10° 1,6888; bei 20° 1,6711; Sied. bei 740 mm 68,3°, bei 760 mm 69,1—69,2° (Pawlewski, B. **30**, 765). — Dielektrizitätskonstante 9,15 bei 22° (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 503).

SO_2Cl_2 wirkt als Lösungsmittel ionisirend (Walden, Z. anorg. Ch. **25**, 209).

Mit eiskaltem H_2O bildet SO_2Cl_2 augenblicklich ein schön kryst. Hydrat von kampferähnlichem Aussehen, wlösl. in H_2O von 0° und darin stundenlang beständig; bei höherer T. scheint Zerfall in SO_2Cl_2 und H_2O einzutreten. Der S. liegt etwa bei Zimmertemperatur. Formel wahrscheinlich $SO_2Cl_2 + 15H_2O$. — Reagirt mit $NaHCO_3$ nicht und kann daher kein chemisch gebundenes H_2O enthalten (Baeyer und Villiger, B. **34**, 736).

Mit H_2S reagirt SO_2Cl_2 nach $SO_2Cl_2 + H_2S = 2HCl + SO_2 + S$ und $SO_2Cl_2 + 2H_2S = 2H_2O + S_2Cl_2 + S$; mit HBr entstehen bei 0° und 10° SO_2 und Br, aber kein Chlorobromid. HJ in Kältemischung wirkt sehr heftig ein: $SO_2Cl_2 + 6HJ = 6J + 2HCl + 2H_2O + S$ und $SO_2Cl_2 + 2HJ = 2HCl + SO_2 + J_2$. Einwirkung von PH_3 liefert verschiedene Produkte (Besson, C. r. **122,** 467). Mit S reagirt SO_2Cl_2 erst bei 200°, bei Gegenwart von $AlCl_3$ dagegen schon bei gewöhnlicher T. unter Bildung von S_2Cl_2 und SCl_2. In ganz ähnlicher Weise wird die Einwirkung von J durch $AlCl_3$ gefördert: $SO_2Cl_2 + 2J = 2JCl + SO_2$; $3SO_2Cl_2 + 2J = 2JCl_3 + 3SO_2$ (Ruff, B. **34,** 1749).

Chlorid der Pyroschwefelsäure.

Pyrosulfurylchlorid.

$S_2O_5Cl_4$.

Darstellung. Das nach den verschiedenen Methoden erhaltene Produkt wird behufs Reinigung zweckmässig im Vakuum dest., sodann durch Schütteln mit Hg und Zusatz von PCl_5 von SO_2 und $SO_2(OH)Cl$ befreit.

Eigenschaften. S. —39°, Sied. 53° bei 15 mm, 142—143° bei 765 mm. — Einwirkung von HBr liefert SO_3, SO_2, $SO_2(OH)Cl$ und H_2SO_4 (neben Br und HCl). HJ wirkt ähnlich, doch entsteht alsdann auch H_2S und S. H_2S verhält sich bei gewöhnlicher T. analog HBr, in der Wärme aber tritt neben $SO_2(OH)Cl$ auch S_2Cl_2 auf. PH_3 erzeugt einen Niederschlag von S_3P_4 (Besson, C. r. **124,** 401).

Schwefel und Brom.

Bromid der schwefligen Säure.

Thionylbromid.

$SOBr_2$.

Bildung. $SOBr_2$ wird erhalten aus $SOCl_2$ mit NaBr (Hartog und Sims, Ch. N. **67,** 82), oder HBr (neben SOClBr) (Besson, C. r. **122,** 320), endlich in geringerer Ausbeute mit $AlBr_3$ (Besson, C. r. **123,** 884).

Eigenschaften. Tief carminrothe (Hartog und Sims, l. c.), in reinem Zustande orangegelbe (Besson), sehr hygroskopische Flüss. vom SG. 2,68 bei 18° (Hartog und Sims); 2,61 bei 0° (Besson). Gefrierpunkt — 50°, Sied. 68° bei 40 mm. Im Rohr auf 150° erh., zersetzt sie sich nach der Gleichung: $4SOBr_2 = 2SO_2 + 6Br + S_2Br_2$, mit Hg entsteht SO_2 und S.

Schwefel, Chlor und Brom.

Thionylchlorbromid.

SOClBr.

Bildung. Aus $SOCl_2$ und HBr neben $SOBr_2$, von dem es durch fraktionirte Dest. getrennt wird.

Eigenschaften. Hellgelbe Flüss. vom SG. 2,31 bei 0°, erstarrt nicht bei — 23°; Sied. 115° unter geringer Zersetzung. Bereits bei gewöhnlicher T. zerfällt sie langsam, schnell beim Erh. im Rohr: $8 SOClBr = 4 SOCl_2 + 6 Br + S_2Br_2 + 2 SO_2$. Einwirkung von H_2O liefert rasch SO_2, HCl und HBr, Hg reagirt nach $4 SOClBr + 4 Hg = 2 SOCl_2 + SO_2 + S + 2 Hg_2Br_2$ (Besson, C. r. **122,** 320).

Schwefel und Jod.

Prunier (J. ph. [5] **9,** 421) unterscheidet zwischen „jodirtem S“, einer Lsg. von J in S, und „Schwefeljodid“, einer chemischen Verbindung.

Einfach-Jodschwefel.

S_2J_2.

Wird aus S_2Cl_2 und Alkyljodiden, ferner durch Kryst. von S mit J aus CS_2 in Form von rhombischen Tafeln der empirischen Formel SJ erhalten. Die MG.-Bestimmung nach der Siedemethode in CS_2 lieferte keinen Anhaltspunkt, um zu bestimmen, ob wirklich eine chemische Verbindung vorliege (Linebarger, Am. **17,** 33). Vergl. auch Mc. Leod (Ch. N. **66,** 111).

Schwefelhexajodid.

Diese auch von Landolt hergestellte Verbindung verliert im Vakuum binnen 3 Monaten fast alles J; auch an freier Luft gibt sie J ab, ebenso beim Umkryst. aus CS_2 und bei der Extraktion mit KJ-Lsg. Hieraus, sowie aus der Einwirkung von NaOH schliesst Mc. Leod (Ch. N. **66,** 111), dass sie ein blosses Gemenge von S und J, analog einer Legirung, darstelle.

Schwefel und Fluor.

Schwefelperfluorid.

Schwefelhexafluorid. SFl_6.

SFl_6 entsteht bei der Einwirkung von Fl auf S neben einer durch KOH absorbirbaren gasförmigen Verbindung. Farb-, geruch- und ge-

schmackloses, nicht brennbares Gas; erstarrt bei —55° zu einer weissen, krystallinischen Masse, deren Sied. wenig oberhalb ihres S. liegt. Sehr wlösl. in H_2O, etwas mehr in Alk. SG. in festem Zustande 5,03. In chemischer Beziehung ausserordentlich beständig, erinnert es durch seine geringe Reaktionsfähigkeit an N. Selbst schmelzendes KOH ist ohne Einwirkung; elektrische Funken zersetzen es nur theilweise, das elektrische Effluvium ist wirkungslos. H allein verändert es beim Erh. nicht, tritt aber beim Durchschlagen eines Funkens mit ihm in Reaktion, woran sich das Glas der Gefässwand betheiligt. Es bilden sich zuerst HFl und H_2S, dann S, H_2SiFl_6 und SiO_2.

Von hohem theoretischem Interesse ist diese, von Moissan und Lebeau (C. r. **130,** 865) und Berthelot (A. ph. [7] **21,** 205) beschriebene Verbindung insoferne, als sie die erste bekannte mit unzweifelhaft sechswerthigem S-Atom ist.

Thionylfluorid.

$SOFl_2$.

Aus $AsFl_3$ (26,4 g) und $SOCl_2$ (35,7 g) durch halbstündiges Erh. auf 100° unter Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln. Das bei —35° sich verflüchtigende $SOFl_2$ wird über Hg aufgefangen und durch fraktionirte Verflüssigung gereinigt.

Farbloses, an der Luft schwach rauchendes Gas von ähnlich unangenehmem und erstickendem Geruche wie $COCl_2$, Sied. —32°; D_L im Mittel 2,93, berechnet 2,97. Lösl. in $AsCl_3$, Ae., Benzol und Terpentinöl. Der Induktionsfunke macht zuerst etwas Fl frei und bildet schliesslich unter Mitwirkung des Glases $SiFl_4$ und SO_2. Vollkommen trocken, zersetzt es sich beim Erh. im Glasrohr erst bei 400° in $SiFl_4$ und SO_2. Na absorbirt das Gas in der Nähe seines S. unter Zersetzung. H_2O wirkt sehr langsam ein: $SOFl_2 + H_2O = SO_2 + 2HFl$ (Moissan und Lebeau, C. r. **130,** 1436, woselbst auch die Einw. von H, O, S, P, H_2S und NH_3 beschrieben ist).

Fluoride der Schwefelsäure.

Beide möglichen Derivate HO . SO_2 . Fl und SO_2Fl_2 sind bekannt.

Fluosulfonsäure.

$HFlSO_3$. Konstitutionsformel $\begin{matrix} O= \\ O= \end{matrix}\overset{VI}{S}\begin{matrix} -OH \\ -Fl \end{matrix}$.

Entsteht aus SO_3 und überschüssiger HFl in einem mit $CaCl_2$-Eis gekühlten Pt-Gefäss. Den Ueberschuss der HFl entfernt man bei 25 bis 35° durch einen CO_2-Strom.

Dünne, farblose Flüss., Sied. 162,6° unter geringer Zersetzung, wahrscheinlich in SO_2Fl_2 und H_2SO_4; fühlt sich fettig an, ohne die trockene Haut anzugreifen (Thorpe und Kirman, Soc. **61,** 921; Z. anorg. Ch. **3,** 63).

Sulfurylfluorid.

SO_2Fl_2. Konstitutionsformel $\begin{matrix} O = \\ O = \end{matrix} \overset{VI}{S} \begin{matrix} -Fl \\ -Fl \end{matrix}$.

Bildet sich direkt durch Vereinigung von SO_2 und Fl, eingeleitet durch elektrisch glühenden Pt-Draht; ferner bei der ohne Weiteres mit blauer Flamme erfolgenden Verbrennung von Fl in feuchtem H_2S; fand die Reaktion in einem Glasgefässe statt, so erhält man schliesslich ein Gemisch von H_2S, $SiFl_4$, SFl_6, $SOFl_2$ und SO_2Fl_2; ebenso wirkt trockener H_2S, sofern SiO_2 zugegen, die den O liefert.

Farb- und geruchloses Gas, verflüssigt sich bei -52^0, S. -120^0. Dampfdruck bei -80^0 241 mm, bei -120^0 65 mm. H_2O löst bei 9^0 etwa $^1/_{10}$ seines Vol., Alk. bei derselben T. etwa 3 Vol., in konz. H_2SO_4 ist es unlösl. — Mit H_2O reagirt SO_2Fl_2 bei 150^0 nicht, wässerige KOH aber zersetzt es in H_2SO_4 und HFl. Im böhmischen Rohr bis zum Weichwerden des Glases erh., liefert es $SiFl_4$ und SO_3 (Moissan und Lebeau, C. r. **132**, 174).

Seine grosse Beständigkeit verweist es in die Reihe des SFl_6, weshalb man genöthigt wird, die Sechswerthigkeit des S sowohl im SO_2Fl_2 wie in den anderen analogen Derivaten der H_2SO_4, also auch in dieser selbst anzunehmen.

Stritar.

Selen.

i. AG. 79,1; d. AG. 78,5.

Eigenschaften. Saunders (J. of Phys. Chem. **4,** 423) unterscheidet:

I. Flüssiges Se (mit Einschluss des glasigen, amorphen und lösl. Se); II. rothes, krystallinisches und III. graues krystallinisches oder metallisches Se. Von diesen 3 Formen ist die letztere bis zum S. 217^0 die beständigste und entsteht aus den übrigen durch freiwillige, langsamere oder raschere Umwandlung. Unter 217^0 findet keine umgekehrte Verwandlung statt; welche Art alsdann sich bildet, hängt von den Umständen ab. Die wenigst stabilen amorphen Formen sind nur bei niederer T. existenzfähig. — Das wasserlösliche Se ist nach Saunders wahrscheinlich keine bestimmt charakterisirte Form; die Veränderungen der wässerigen Lsgn. hängen mit Veränderung der Oberfläche zusammen. — Das rothe amorphe Se kann durch Lösungsmittel wie Alkohol, Benzol, Thiophen, Toluol, Benzonitril, Aethylacetat, Isobuttersäure, Acetophenon, Aceton, Chloroform u. a. in die kryst. Modifikation übergeführt werden; andere, namentlich N-haltige, wie Chinolin, Anilin, Pyridin u. a., veranlassen die Umwandlung in metallisches (graues krystallinisches) Se. Rothes kryst. Se erhält man auch durch Fällen einer Lsg. von amorphem Se in CS_2 mit Benzol (Saunders, l. c.).

Nach Muthmann (Z. f. Kryst. **17,** 336) bestehen 2 rothe, monokline Modifikationen; die erste mit dem Axenverhältniss a : b : c = 1,63495 : 1 : 1,6095, $\beta = 75^0\ 58'$ entsteht aus heissgesättigten Lsgn. in CS_2 und liefert mit S Mischkrystalle mit einem S-Gehalt bis zu 33 %; sie entspricht möglicherweise der vierten S-Modifikation; die zweite: a : b : c = 1,5916 : 1 : 1,1352, $\beta = 86^0\ 56'$, entsteht beim Verdunsten kaltgesättigter Lsgn. in CS_2, ist keiner bekannten Form des S analog und bildet auch keine Mischkrystalle. Diese Angaben werden von Saunders (l. c.) bestätigt. — Die metallische Form des Se entspricht gleichfalls keiner bekannten des S.

Die verlässlichsten Zahlen für das SG. sind nach Saunders (l. c.): amorphes Se: 4,26; glasiges: 4,28; krystallinisches: 4,47; metallisches: 4,80. — Härte 2,0 nach Mohs (Rydberg, O. **33,** 353). — Ueber die Volumänderung des Se beim S. vergl. Toepler (P. A. [2] **53,** 343).

Se ist nach Hugot (A. ch. [7] **21**, 5) zwischen -30^0 und $+10^0$ unlösl. in flüss. NH_3. — Lösl. in CH_2J_2 bei 12^0 zu 1,3 %: dunkel braunrothe Flüss. (Retgers, Z. anorg. Ch. **3**, 343).

Das Flammenspektrum des Se (bei hoher T.) zeigt eine Reihe schmaler Banden mit engeren Zwischenräumen (Hartley, Ch. N. **67**, 279). Ueber die Spektren des Se vergl. auch de Gramont (C. r. **120**, 778; **127**, 866); Runge und Paschen (P. A. [2] **61**, 641); Eder und Valenta (A. W. **67**, 97).

AG. im Mittel verschiedener Methoden i. 79,314 (Lenher, Am. Soc. **20**, 555). Die Tabellen der Deutschen chemischen Gesellschaft für 1901 setzen i. = 79,1, d. = 78,5. — Das Atom-Vol. des amorphen Se ist 18,4, des kryst., in CS_2 lösl. 17,7, des metallischen 16,5 (Petersen, O. **8**, 601). — Atommagnetismus: $k = -0{,}001 \cdot 10^{-6}$ (St. Meyer, M. **20**, 369). — Ueber die atomare Brechung des Se vergl. Zoppellari (G. **24**, II, 396).

Das MG. des Se entspricht bei 1750—1800° der Formel Se_2 (Biltz, O. **19**, 385). Szarvasy (B. **30**, 1244) fand schon bei 900 bis 950° der Formel Se_2 genügende Werthe.

Erkennung. Schlagdenhauffen und Pagel (J. ph. [6] **11**, 261) empfehlen zum Nachweis der kleinsten Mengen von Se Kodeïn (färbt in der Kälte grün, bei Wasserbadtemperatur grünlichblau) und finden selbst in sogenannter reiner H_2SO_4 Spuren von Se. Vergl. dagegen Orlow (Ch. Z. **25**, 26). — Auf die Bedenklichkeit Se-haltiger H_2SO_4 machen übrigens Tunnicliffe und Rosenheim (Ch. C. **1901**, I, 796) aufmerksam. Die Giftigkeit des Se soll der des As nicht nachstehen.

Selen und Wasserstoff.

Selenwasserstoff.

H_2Se.

Bildung. Se wird durch reduzirende Agentien in H_2Se übergeführt (Trautmann, Mulh. **1891**, 87). Die direkte Vereinigung von H mit Se findet unter 250° nicht statt (Pélabon, C. r. **124**, 560). Steigerung des Druckes erhöht die Ausbeute nur ganz unbedeutend, am ehesten noch bei niedriger T. (C. r. **119**, 73). — Bei der direkten Synthese nach Ditte (Annales de l'Ecole supérieure [2] **1**, 294) ergibt sich ein Maximum der Beständigkeit und Minimum der Dissociation rechnerisch und experimentell bei 575° (Pélabon, C. r. **121**, 401; vergl. auch **124**, 360; **118**, 142; O. **26**, 659).

Bildungswärme von Pélabon bestimmt zu —17380 cal.; Fabre fand direkt —18000 cal. (Pélabon, C. r. **121**, 401).

Kritische T. +138°; kritischer Druck 91 Atm., Sied. —41°, Erstarr. —68° (Olszewsky, P. Mg. [5] **39**, 188).

H_2Se wird von Se in beträchtlichem Maasse absorbirt (Pélabon,

C. r. **116,** 1292). — Löst sich in der Kälte in $COCl_2$, eine Reaktion tritt erst beim Erw. auf 200° im Rohr ein, es entsteht Se, HCl und CO. Bei 230° entsteht Se_2Cl_2 (Besson, C. r. **122,** 140).

Selen und Sauerstoff.

Die Existenz der Verbindung SeO (Berzelius) ist nach Peirce (Sill. [4] **2,** 163) zweifelhaft.

Selendioxyd.

SeO_2.

Eigenschaften. Bildungswärme (Se, O_2) aus amorphem Se 572,5 Cal.; aus monoklinem 562,0 Cal.; aus krystallinischem, in CS_2 unlösl. Se 558,2 Cal. (Petersen, O. **8,** 601).

SeO_2 wird durch $Na_2S_2O_3$ reduzirt, in konz. Lsg. nach: $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 = 2Na_2S_4O_6 + Se + 2Na_2O$; in verd. Lsg. bei Zusatz von Säure: $SeO_2 + 4Na_2S_2O_3 + 4HCl = Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4NaCl + 2H_2O$. Die (übrigens nicht isolirt erhaltene) Verbindung $Na_2S_4SeO_6$, Natriumselenpentathionat zeigt, in der Reaktionsflüssigkeit gelöst, alle Reaktionen der Pentathionate, nur fällt mit Säuren Se statt S. Die Reaktion kann zur volumetrischen Bestimmung des Se dienen (Norris und Fay, Am. **23,** 119).

Eine alkoholische Lsg. von SeO_2 absorbirt PH_3 unter Bildung eines hellgelben Niederschlages, der P und Se enthält und sich schnell unter Abscheidung von rothem Se zersetzt. Der grössere Theil des Se bleibt aber als $Se(C_2H_5)_2$ in Lsg. (Cameron, Ch. N. **66,** 271).

Selenige Säure.

H_2SeO_3; Konstitutionsformel wahrscheinlich $O = \overset{IV}{Se}\begin{smallmatrix}-OH\\-OH\end{smallmatrix}$.

Salze.

Kaliumtetraselenit, $KHSeO_3 . H_2SeO_3$ (Nilson) scheint nach Muthmann und Schäfer (B. **26,** 1008) das K-Salz der pyroselenigen Säure $H_2Se_2O_5 = Se_2O_3(OH)_2$ darzustellen und wäre $KHSe_2O_5 + H_2O$ zu schreiben, da es bei 100° nur ²/₃ seines H_2O verliert. Von Halogenderivaten dieser Säure stammen die Alkalihalogenpyroselenite der allgemeinen Formel $MeX . 2SeO_2 . 2H_2O$ ($Me = K$, Rb, NH_4; $X = Cl$ und Br) ab, deren Konstitution etwa so ausgedrückt werden kann:

$$\begin{matrix} O = Se\left\langle\begin{matrix} O-Me \\ \end{matrix}\right. \\ \quad\quad\quad\rangle O \\ O = Se\left\langle\begin{matrix} \\ X \end{matrix}\right. \end{matrix} + 2H_2O.$$

Kalisalz der chlorpyroselenigen Säure, $KCl . 2SeO_2 . 2H_2O$, monosymmetrische Kryst.; aus schwach salzsaurer Lsg. von SeO_2 und KCl. Aehnlich das **Rb-** und **NH_4-Salz.**

Von analogen Br-Derivaten sind das K- und NH_4-Salz dargestellt worden (Muthmann und Schäfer, B. **26,** 1008).

Selensäure.

H_2SeO_4.

Selensäureanhydrid SeO_3 konnte als endothermische Verbindung (— 14,7 Cal.) nicht erhalten werden (Metzner, C. r. **123,** 1061).

Bildung. Das Monohydrat H_2SeO_4 wird aus SeO_2 durch Oxydation mit $HMnO_4$ (aus $Ba(MnO_4)_2$ und titrirter H_2SO_4) und Konz. erhalten (Metzner, C. r. **123,** 236). Ueber die Bildungswärme der H_2SeO_4 und ihrer Salze vergl. Metzner (C. r. **123,** 998).

Eigenschaften. Durch KBr in saurer Lsg. wird H_2SeO_4 unter Einhaltung bestimmter Bedingungen quantitativ zu H_2SeO_3 reduzirt (Gooch und Scoville, Z. anorg. Ch. **10,** 256).

Salze der Selensäure.

Ueber die Molekularrefraktion der Seleniate vergl. Tutton (Proc. Ch. Soc. **1896/7,** Nr. 180).

Natriumseleniat, $Na_2SeO_4 + 10H_2O$, besitzt ein Löslichkeitsmaximum bei ca. 32°. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nimmt ab mit steigender T. (Funk, B. **33,** 3696).

Cupriseleniat, $CuSeO_4 + H_2O$. Zur Darstellung wird H_2SeO_3-Lsg. mit Cl oder Br oxydirt und mit CuO eingedampft. Schöne Kryst., in 4 Theilen H_2O bei gewöhnlicher T. lösl. Beim Umkryst. aus viel H_2O resultirt $CuSeO_4 + 2H_2O$. — Bildungswärme SO_3 (gel.) + CuO = $CuSeO_4$ + 18,12 cal. — Lösungswärme:

$$CuSeO_4 + 5H_2O = CuSeO_4 \text{ (gel.) } — 2{,}66 \text{ cal.}$$

Durch Elektrolyse der wässerigen Lsg. kann leicht 10%ige H_2SeO_4 erhalten werden (Metzner, C. r. **127,** 54).

Basisches Cupriseleniat, $2(CuO . SeO_3)CuO . 5H_2O$, bildet sich beim Erw. von ges. $CuSeO_4$-Lsg. auf 70° (Metzner, l. c.).

$3CuO . 2SeO_3 . 4H_2O$ wird erhalten durch 10—12stünd. Erh. von 10%iger $CuSeO_4$-Lsg. auf 240—250°. Prismatische, smaragdgrüne Kryställchen, unlösl. in H_2O, llösl. in Säuren; verliert bei 250° H_2O unter Zers. — Konstitution HO—Cu—O—SeO_2—O—Cu—O—SeO_2—O—Cu—OH (Bogdan, Bl. [3] **9,** 584; Pharm. Post **28,** 77).

Basisches Kobaltseleniat, $4CoO . 3SeO_3 . H_2O$. Rothe, nadelförmige Kryst., unlösl. in H_2O, llösl. in Säuren, analog dem eben besprochenen Cu-Salz (Bogdan, l. c.).

Doppelsalze, $R_2Me(SeO_4)_2 . 6H_2O$ (R = K, Rb, Cs; Me = Zn) wurden von Tutton (Z. f. Kryst. **33,** 1) krystallographisch untersucht.

Ueberselensäure. Ein Kaliumperselenat wurde in noch unreinem Zustande (74,44 % reine Substanz enthaltend) durch Elektrolyse einer konz., etwas freie H_2SeO_4 enthaltenden K_2SeO_4-Lsg. bei 2,5—3 Amp. und ca. 4° C. erhalten. — Weisser Körper (Deunis und Brown, Am. Soc. **23**, 358).

Selen und Brom.

Alkaliselenbromide Me_2SeBr_6

($Me = K, Rb, Cs, NH_4$) wurden von Muthmann und Schäfer (B. **26**, 1008) und Lenher (Am. Soc. **20**, 555) dargestellt.

K_2SeBr_6 und **$(NH_4)_2SeBr_6$** (rothe Kryst., SG. 3,3266) sind den entsprechenden Te-Verbindungen isomer, was für die Stellung des Te im natürlichen System von Wichtigkeit ist. Cl-Verbindungen konnten nicht erhalten werden, weil sich $SeCl_4$ mit H_2O zersetzt.

Selen und Fluor.

Fluorderivate der Selensäure.

Ammoniummonofluorseleniat, $O = Se \begin{array}{l} -Fl \\ -OH \\ =(ONH_4)_2 \end{array}$, Prismen, erhalten durch Eindunsten von Ammoniumseleniat mit HFl im Exsiccator.

Trikaliumdifluorseleniat, $Se_2O_7Fl_2K_3H \cdot H_2O$; Konstitutionsformel wahrscheinlich:

$$\begin{array}{l} Fl- \\ HO- \\ KO- \\ KO- \end{array} Se \begin{array}{c} / O \backslash \\ \backslash O / \end{array} Se \begin{array}{l} -Fl \\ -OH \\ -OH \\ -OK \end{array}$$

sehr kleine, dem Kaliumfluorsulfat ähnliche Krystalle, erhalten in ähnlicher Weise wie das vorige; gleiche Formel besitzt das Rb-Salz (Weinland und Alfa, Z. anorg. Ch. **21**, 43).

Selen und Schwefel.

Selenigsäuresulfat.

$SeSO_5$; $SeO_2 \cdot SO_3$.

Schöne, zerfliessliche, an der Luft nicht rauchende Nadeln; entsteht aus SeO_2 und Pyroschwefelsäure (Metzner, A. ch. [7] **15**, 203).

Selen und Phosphor.

Phosphorpentaselenid.

P_2Se_5.

Entsteht aus trockenem SeH_2 und $POCl_3$ bei 100°: $4POCl_3 + 5H_2Se = 10HCl + P_2Se_5 + 2PO_2Cl$. Bei gewöhnlicher T. findet keine Einwirkung statt (Besson, C. r. **124**, 151).

Von einer unbekannten selenophosphorigen Säure H_3PSe_3 leitet sich ab das

Kaliumselenophosphit, $K_2HPSe_3 + 2\frac{1}{2} H_2O$. Es entsteht aus P_2Se_5 und konz. KOH unter Eiskühlung, sowie aus P_2Se_3 und Alkali. Kleine diamantglänzende Kryst., llösl. in heissem H_2O; verd. Säuren entwickeln unter Se-Abscheidung H_2Se. Pb-, Ag- und Ba-Salze geben amorphe Niederschläge (Muthmann und Clever, Z. anorg. Ch. **13**, 191).

Von einer sulfoselenophosphorigen Säure $H_4P_2Se_2S_3$ leitet sich ab:

Kaliumsulfoselenophosphit, $2K_2S . P_2Se_3 + 5H_2O$; bildet sich aus P_2Se_3 und K_2S (Muthmann und Clever, l. c.).

Während KOH mit P_2Se_3 Phosphit liefert, erhält man aus P_2Se_3 und NaOH ein Derivat der Oxyselenophosphorsäure H_3POSe_3, das

Natriumoxyselenophosphat, Na_3POSe_3 (Muthmann und Clever, l. c.).

Ueber **Selenophosphorsäuren** siehe l. c.; sie sind analog den entsprechenden As-Verbindungen, leicht zersetzlich, ungemein empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit. Sie kryst. dagegen besser als jene, auch konnten NH_4-Verbindungen, sowie Mg-Doppelverbindungen dargestellt werden.

Selen und Arsen.

Arsenmonoselenid, As_2Se. Entsteht beim Erh. von As (etwas mehr als der Formel entspricht) und Se im Rohr auf 600°. Schwarze, glänzende Masse, ganz unlösl., wird von konz. Säuren, Alkalien und Hydrosulfiden nur langsam angegriffen (Szarvasy, B. **30**, 1244). — D. normal zwischen 950° und 1050°, unterhalb bestehen komplexe Mol., oberhalb tritt Dissociation ein (Szarvasy und Messinger, B. **30**, 1343).

Arsenpentaselenid, As_2Se_5. Erhalten durch Zusammenschmelzen von 15 g As mit 39,5 g Se im Porzellantiegel; spiegelglänzende, sehr spröde Masse, zersetzt sich mit KOH leicht unter starker Wärmeentwickelung (Clever und Muthmann, Z. anorg. Ch. **10**, 117). Durch

Dest. gereinigt, ist es ein schwarzer, glänzender, spröder Körper von muscheligem Bruch, ziemlich beständig gegen konz. H_2SO_4 und HCl; HNO_3 oxydirt zu SeO_2 und As_2O_5. Wird von Alkalien gel. und aus dieser Lsg. durch Säuren wieder gefällt, in H-Atmosphäre nach: $As_2Se_5 + 6\,NaOH = Na_3AsSe_4 + Na_3AsO_3Se + 3\,H_2O$ und $Na_3AsSe_4 + Na_3AsO_3Se + 6\,HCl = As_2Se_5 + 6\,NaCl + 3\,H_2O$. — Zerfällt bei 750—800° in 2 Mol., bei höherer T. noch weiter (Szarvasy, B. **28,** 2654). Der Dampf besteht bei 800° aus $As_2Se_3 + Se_2$, bei 900° aus $2\,As_2Se_2 + 3\,Se_2$, bei 1050—1100° aus $As_2Se + 2\,Se_2$ (Szarvasy und Messinger, B. **30,** 1343).

Arsentriselendisulfid $As_2S_2Se_3$. Aus As_2S_2 und 3 Se. Aehnlich dem vorigen, aber in dünnen Schichten purpurroth durchscheinend; lösl. in Alkalien, zerfällt bei 550—600°.

Arsendiselentrisulfid $As_2S_3Se_2$. Aehnlich der eben genannten Verbindung, nur weniger intensiv gefärbt (Szarvasy, l. c.).

Ein Salz der selenoarsenigen Säure H_3AsSe_3 ist das

Natriumselenoarsenit $Na_3AsSe_3 + 9\,H_2O$; aus Na_2Se und As_2Se_5; rubinrothe, reguläre Tetraeder (Clever und Muthmann, l. c.).

Von einer Selenometaarsensäure $HAsSe_3$ leitet sich ab das

Kaliummetaselenoarseniat $KAsSe_3 + 2\,H_2O$. Entsteht neben Kaliumoxyselenoarseniat und K_2SeO_3 durch Erh. von Se und As_2Se_5 mit KOH und Eingiessen der erkalteten Flüss. in abs. Alk. Rothgelbe bis rothbraune Prismen (l. c.).

Weiters sind noch die folgenden Salze bekannt:

Natriumsemiselensulfarseniat $Na_6As_2S_7Se + 16\,H_2O$ (Messinger). Ist isomorph mit Rammelsberg's Natriumsulfarseniat $Na_3AsS_4 + 8\,H_2O$ (Melczer, Z. Krystall. **29,** 146).

Natriummonoselenarseniat. Natriumselenoxyarseniat. $Se{=}As(ONa)_3 + 12\,H_2O$. Entsteht beim Aufl. von As_2Se_5 in NaOH (Reinigung durch Kryst. aus CH_3OH) (Szarvasy, l. c.), sowie aus mässig konz. Natriumarsenitlösung mit der berechneten Menge in H_2O aufgeschlämmten amorphen Selens (Weinland und Rumpf, B. **29,** 1008; Z. anorg. Ch. **14,** 42).

Natriummonoselensulfarseniat $Na_3AsS_3Se + 8\,H_2O$, und

Natriumdiselensulfarseniat $Na_3AsS_2Se_2 + 9\,H_2O$. Gelbbraune, kleine Kryst. (Melczer, l. c.).

Kaliumoxyselenoarseniat $K_6As_2Se_5O_3 + 10\,H_2O$. Orangerothe Kryst.; wird erhalten beim Eingiessen einer Lsg. von As_2Se_5 in konz. KOH in absol. Alk. Sehr unbeständig, scheidet an der Luft Se ab und zersetzt sich mit Säuren unter Abscheidung eines braunen Pulvers von As_2Se_5 (Clever und Muthmann, l. c.).

Kaliumsulfoselenoarseniat $3\,K_2S\,.\,As_2Se + 12\,H_2O$. Aus den Komponenten; Nadeln von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$, bei Handwärme schmelzend, sehr empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit (l. c.).

Natriumsulfoselenoarseniat $3\,Na_2S\,.\,As_2Se_5 + 18\,H_2O$. Analog dem vorigen, goldgelbe, leicht zersetzliche Kryst. (l. c.).

Natriumselenoarseniat $Se = As(SeNa)_3 + 9H_2O$. Bildet sich neben $Se = As(ONa)_3$ (s. d.); zersetzt sich mit Säuren nach: $2Na_3AsSe_4 + 6HCl = As_2Se_5 + 3H_2Se + 6NaCl$ (Szarvasy, l. c.).

Natriumoxyselenoarseniat $3Na_2Se . 3Na_2O . As_2O_5 + 50H_2O$. Entsteht neben $Na_2Se + 10H_2O$ aus As_2Se_5 und NaOH. Verhältnissmässig beständig (Clever und Muthmann).

Selen und Antimon.

Bekannt sind:

Selenantimonite: K_3SbSe_3; $Na_3SbSe_3 + 9H_2O$; $K_2Sb_4Se_7 + 3H_2O$.
Selensulfantimonite: $K_{10}Sb_4S_5Se_6 + 4H_2O$; $Na_3SbS_{1,5} + 9H_2O$.
Selensulfantimoniat: $Na_3SbS_{1,5}Se_{2,5} + 9H_2O$ (Pouget, C. r. **130,** 1133; A. ch. [7] **18,** 508).

Selen und Bor.

Borselen Se_3B_2 entsteht aus Se- oder SeO_2-Dämpfen und amorphem Bor bei Rothglut in einer graugelben Form, die sich mit H_2O unter Abscheidung von Se und Entwickelung von H_2Se zersetzt, und einer gelben, die etwas anders und weniger lebhaft reagirt (Sabatier, C. r. **112,** 1000).

Selen und Kohlenstoff.

Se und CO.

Se gibt mit CO in sehr geringer Ausbeute Verbindungen, die bei Rothglut zerfallen (Berthelot, A. ch. [7] **22,** 303).

Cyantriselen.

Cyantriselenid $(CN)_2Se_3$.

Darstellung aus KCNSe, mit H_2O zu einem Brei angerührt, und NO_2 bei 0^0. Zuerst entsteht $C_3N_3Se_4K$ (rothe, durchsichtige Kryst. mit blauem Flächenschimmer), dann färbt sich die Masse gelb; jetzt beschleunigt man die Reaktion durch Zusatz von kleinen Portionen rauchender HNO_3 (Weiteres l. c.). — Gelbe Blättchen oder prismatische, oft sternförmig verwachsene Nadeln. S. 132^0, dunkelgelbe Flüss., zersetzt sich bei $148,5^0$ unter Se-Abscheidung. Bei langsamem Erh. sublimirt unzersetzte Subst. nebst SeO_2. H_2O zersetzt unter Se-Abscheidung und Bildung von SeO_2. Lösl. in C_6H_6 und $CHCl_3$, weniger in CS_2; reagirt lebhaft mit organischen Verbindungen, die labilen H enthalten, z. B. CH_3COCH_3, $CH_3 . NO_2$, $CH_3CO . CH_2 . COOC_2H_5$ (Muthmann und Schröder, B. **33,** 1765).

Selenocyankalium KCNSe. Zur Darstellung aus KCN und Se vergl. Muthmann und Schröder (B. **33,** 1765).

Selen und Silicium.

Siliciumselenid $SiSe_2$ wurde von Sabatier (C. r. **113,** 132) aus kryst. Si und H_2Se bei Rothglut erhalten. Harte, fast metallische Masse, von ähnlichen Eigenschaften wie B_2Se_3, oxydirt sich, im Luftstrom erh., nur oberflächlich unter Bildung von SiO_2, SeO_2 und Se.

Selen und Metalle.

Kaliummonoselenid K_2Se. Entsteht aus Se und in flüss. NH_3 gelöstem Kaliumammonium; amorph, mattweiss, in flüss. NH_3 vollkommen unlösl., in luftfreiem H_2O lösl. zu einer farblosen Flüss., die an der Luft Se fallen lässt (Hugot, C. r. **129,** 299).

Kaliumtriselenid $K_2Se_3 + 2H_2O$. Aus K_2Se und H_3AsO_4, braune, an der Luft unter Se-Abscheidung zerfliessende Nädelchen, sehr empfindlich gegen H_2O (Clever und Muthmann, Z. anorg. Ch. **10,** 117).

Kaliumtetraselenid K_2Se_4. Aus überschüssigem Se mit Alkaliammonium. Bildet anfangs mit dem überschüssigen flüss. NH_3 bei -25^0 eine dicke, braune Flüss., die bei -55^0 fest wird und bei steigender T. K_2Se_4 als kryst. braune, in H_2O mit violetter Farbe lösl. Masse hinterlässt. Die wässerige Lsg. scheidet an der Luft Se ab. Säuren zersetzen es normal (Hugot, l. c.).

Natriummonoselenid Na_2Se. Analog dem K-Salz (Hugot, l. c.) **$Na_2Se + 10H_2O$**, aus As_2Se_5 und NaOH, weisse, zersetzliche Nadeln (Clever und Muthmann, Z. anorg. Ch. **10,** 117).

Natriumtetraselenid Na_2Se_4. Analog dem K-Salz (Hugot, l. c.).

Natriumthioselenid, Na_2SSe_2. Von Messinger (B. **30,** 805) erhalten durch Kochen von reinem Se mit frisch bereiteter, 25%iger NaHS-Lsg. im H-Strom.

Ammoniumselenid $(NH_4)_2Se$. Aus ammoniakalischer Lsg. von Ammoniummolybdat mit H_2Se. Schöne, schwarze, orthorhombische Kryst. Verhält sich gegen Metallsalze wie $(NH_4)_2S$ und scheidet an der Luft Se ab (Lenher und Smith, Am. Soc. **20,** 277).

Zinkselenid ZnSe. Das von Margottet (C. r. **84,** 1293) dargestellte ZnSe ist **kubisch** und zeigt ein SG. 5,40.

Ein **hexagonales** Selenid vom SG. 5,42 entsteht aus H_2Se und $ZnCl_2$, ferner aus $ZnSeO_4$ und C im elektrischen Ofen. Gefälltes ZnSe geht beim Schmelzen im elektrischen Ofen in hexagonales über.

Wirkt auf polarisirtes Licht nicht ein (Fonzes-Diacon, C. r. **130,** 832; Bl. [3] **23,** 366).

Cadmiumselenid CdSe. Aus $Cd(NO_3)_2$- oder $CdSO_4$-Lsg. mit H_2Se. Beim Erh. von $CdCl_2$ in einem mit H verd. Strom von H_2Se in hellbraunen, rhomboedrischen Kryst., SG. 5,81.

Wird durch Säuren rasch zersetzt (Fonzes-Diacon, C. r. **131,** 895).

Cadmiumchloroselenid $3CdSe \cdot CdCl_2$. Entsteht beim Einleiten von verd. H_2Se in konz. Lsg. von $CdCl_2$ und verwandelt sich mit der Zeit in CdSe.

Analog verhalten sich die entsprechende Br- und J-Verbindung (Fonzes-Diacon, l. c.).

Bleiselenid PbSe. Entsteht bei der Reduktion von $PbSeO_4$ durch H oder C, sonst ähnlich wie hexagonales ZnSe. Graublaue, grosse Kryst., SG. bei 15° 8,10. Wird von HCl erst nach längerem Kochen zersetzt, löst sich aber leicht in HNO_3 (Fonzes-Diacon, C. r. **130,** 1131; Bl. [3] **23,** 721).

Ein **Bleichlorselenid** bildet sich beim Einleiten von HCl und stark verd. H_2Se in 30%ige Lsg. von Pb-Acetat in einer Atmosphäre von N. Der weinrothe Niederschlag von Bleichlorselenid verwandelt sich beim Erh. und beim Kochen mit H_2O in schwarzes PbSe (Fonzes-Diacon, l. c.).

Cuproselenid. Kupferselenür Cu_2Se. Entsteht beim Einleiten von H_2Se in salzsaure Cu_2Cl_2-Lsg., bei der Reduktion von CuSe durch H bei Rothglut und von $CuSeO_4$ durch C im Perrotischen Ofen. Dunkelgrüne Oktaeder und Tetraeder. — HCl entwickelt H_2Se, HNO_3 verwandelt in Selenit (Fonzes-Diacon, C. r. **131,** 1206).

Cupriselenid. Kupferselenid CuSe. Aus $CuCl_2$ und H_2Se bei 200°. Blauschwarze, prismatische Krystallnadeln. Verhält sich gegen HCl und HNO_3 wie Cu_2Se (Fonzes-Diacon, l. c.).

Selenquecksilber SeHg. Bei der Umwandlung von amorphem HgSe in kryst. werden + 3,96 Cal. frei (Varet, C. r. **120,** 1114).

Aluminiumselenid Al_2Se_3. Zur Darstellung wird das Gemenge von Al und Se nach dem theoretischen Verhältniss durch Mg-Band entzündet.

Verändert sich leicht an feuchter Luft und wird durch H_2O unter stürmischer H_2Se-Entwickelung zersetzt (Fonzes-Diacon, C. r. **130,** 1314).

Manganselenid MnSe. Kubisches MnSe. Die Darstellung gleicht der des hexagonalen ZnSe. Kubische Kryst., SG. bei 15° 5,59. Verändert sich etwas beim Kochen mit H_2O, wird durch verd. Säuren sehr leicht zersetzt.

Prismatisches MnSe. Entsteht aus H_2Se und $MnCl_2$ bei Rothglut (Fonzes-Diacon, C. r. **130,** 1025; Bl. [3] **23,** 503).

Manganoxyselenid. Ein Manganoxyselenid entsteht bei der Reduktion von $MnSeO_4$ mit H bei hoher T.

Grünes Pulver, verbrennt in O unter Bildung von SeO_2 (Fonzes-Diacon, l. c.).

Ferroselenid FeSe. Entsteht langsam aus Se-Dampf oder H_2Se und Fe bei Rothglut als geschmolzene, nicht krystallinische Masse, enthält überschüssiges Se, von dem es durch Erh. auf Rothglut im H-

Strom befreit werden kann (Fonzes-Diacon, C. r. **130,** 1710; Bl. [3] **23,** 811).

Ferriselenid Fe_2Se_3. Entsteht aus Fe_2O_3 und H_2Se bei dunkler Rothglut. Graublaues, krystallinisches Pulver (l. c.).

Eisendiselenid $FeSe_2$. Bildet sich aus $FeCl_3$ und mit N verd. H_2Se unterhalb dunkler Rothglut. Bei höherer T. entstehen Fe_3Se_4 und Fe_7Se_8.

Die Eisenselenide sind gegen konz. HCl um so widerstandsfähiger, je mehr Se sie enthalten: $FeSe_2$ ist unangreifbar. — Rauchende HNO_3 verwandelt in Selenite, O in $Fe_2O_3 + SeO_2$, H reduzirt bei hoher T. zu FeSe, Cl zersetzt ziemlich leicht (l. c.).

Kobaltselenide: Subselenid Co_2Se. Silberweisse, glänzende Masse.

Protoselenid CoSe. Grau, amorph.

Sesquiselenide Co_3Se_4 und Co_2Se_3. Co_3Se_4 kryst. in grauvioletten Oktaëdern, SG. bei 15° 6,54, isomer mit Linneït.

Diselenid $CoSe_2$.

Oxyselenide wechselnder Zusammensetzung entstehen bei der Reduktion von $CoSeO_4$ (Fonzes-Diacon, C. r. **131,** 704).

Nickelselenide: Subselenid Ni_2Se. Wird erhalten durch Reduktion von $NiSe_2$ bei Weissglut; goldgelbe Masse mit metall. Bruch.

Protoselenid NiSe. Aus Ni- und Se-Dampf; graue, kubische Kryst.

Sesquiselenide Ni_3Se_4 und Ni_2Se_3: aus $NiCl_2$ und SeH_2 bei Dunkelrothglut.

Diselenid $NiSe_2$, aus $NiCl_2$ und H_2Se bei 300°; graue, zerbrechliche Masse.

Oxyselenide, durch Reduktion von $NiSO_4$ im H-Strom unter Erglühen; wahrscheinlich Gemenge von Selenid und Oxyd.

Reaktionen der Selenide. Gegen HCl beständig, werden sie von HNO_3 zu Seleniten oxydirt; Cl ersetzt leicht das Se; Erh. im O-Strom liefert Oxyd und SeO_2 (Fonzes-Diacon, C. r. **131,** 556).

Selen und Molybdän siehe Péchard (A. ch. [6] **30,** 395).

Ueber Verdrängungen in der Gruppe S, Se, Te vergl. Krafft und Steiner (B. **34,** 560).

Stritar.

Tellur.

i. AG. 127; d. AG. 126.

Vorkommen. Ueber Te-Mineralien vergl. Muthmann und Schröder (Z. f. Kryst. **29**, 140), über das Vorkommen von Te im Werkblei F. und C. Heberlein (B.- u. H. Z. **54**, 41; Ch. C. **1895**, I, 667).

Darstellung. Stolba (Ch. Ztg. **17**, Rep. 61) empfiehlt Tetradymit (im Mittel 20—30 % Te enthaltend) nach der Aufbereitung durch Klauben und Schlämmen durch verd. HCl von Karbonaten und Blenden zu befreien, sodann mit HCl und wenig HNO_3 aufzuschliessen und aus der verd. kolirten Lsg. das Te durch Fe zu fällen. Die weitere Reinigung geschieht nach Berzelius. — Amerikanische (Colorado) Gold- und Silbererze werden meist durch Schmelzen mit Cu-Erzen verhüttet, wobei das Te mit ins Schwarzkupfer eingeht. Aus dem bei der Elektrolyse desselben fallenden Schlamm wird vorerst der grösste Theil des Cu durch 20%ige H_2SO_4 unter Einblasen von Luft, der Rest mit Ag_2SO_4 entfernt. Der unlösl. Rückstand wird der Treibarbeit unterworfen und aus dem erhaltenen Regulus Ag und Te mit konz. H_2SO_4 in der Hitze extrahirt, während Au nahezu rein zurückbleibt. Aus der Lsg. wird Te durch Cu oder SO_2 gefällt, getrocknet, mit Na_2CO_3 und C geschmolzen, aus der gel. Schmelze Te durch einen Luftstrom gefällt, mit HCl von Fe und mit KCN von Se befreit (Whitehead, Am. Soc. **17**, 899). — Die Trennung von Cu gelingt durch Elektrolyse in alkal. Lsg. unter Zusatz von KCN; Te wird durch den elektrischen Strom immer nur als loses, an der Kathode nicht haftendes Pulver gefällt (Whitehead, l. c.); siehe auch Farbaky (Z. angew. Ch. **1897**, 11) und Crane (Am. **23**, 408). — Ueber die Gewinnung von Te aus den Alkalischlacken der Bi-Erze siehe Matthey (Proc. R. Soc. **68**, 161).

Lenher (Am. Soc. **21**, 347) zieht elektrolytischen Cu-Schlamm mit konz. HCl aus, verdünnt und leitet SO_2 ein. Der Niederschlag wird zusammengeschmolzen, gepulvert, mit KCN geschmolzen, ausgelaugt, Te mittelst durchgeleiteter Luft gefällt, wieder zusammengeschmolzen, im Cl-Strom destillirt, das Prod. mit Königswasser be-

handelt, schliesslich in alkal. Lsg. mit Traubenzucker reduzirt. Lenher hat auf diesem Wege reines Te in Barren von ca. 2 kg Gewicht dargestellt. — Přiwoznik (Oest. Z. f. Berg- und Hüttenw. **45,** 219) fällt die stark verd. Lsg. von TeO_2 mit SO_2 und befreit das erhaltene Produkt durch Schmelzen im H-Strom von mitgefälltem S und Se. Ziemlich reines Te erhält man durch Saigern 60%igen ungarischen Rohtellurs.

Reinigung. Reduzirende Fällung einer salzsauren Lsg. von $TeCl_4$ mit SO_2 oder Hydrazin, Hydroxylamin (Müller und Jannasch, B. **31,** 2388), Mg (Crane, Am. **23,** 408) liefert ein von dem grössten Theil der im rohen Te enthaltenen Verunreinigungen freies Produkt; aus Lsgn. von bestimmter Säurekonz. (20,3% HCl) in der Siedehitze gefällt, bildet Te undurchsichtige Kryst. von starkem Silberglanz, während es sich sonst in der amorphen Form ausscheidet. — Wesentlich reineres Te erhält man durch fraktionirte Fällung aus verd. Lsgn., dasselbe enthält nur noch Spuren von Ag und Cu, die sich, auf chemischem Wege oft nicht mehr nachweisbar, im photographischen Bilde des Funkenspektrums (ultravioletter Theil) durch ihre charakteristischen Linien verrathen. — Mehrfache Dest. im Vakuum entfernt alle Verunreinigungen mit Ausnahme von Sb; die letzte Reinigung geschieht durch Ueberführung in basisches Tellurnitrat (s. d., S. 287) und Umkryst. desselben. [Ueber die Trennung von Te und Sb vergl. auch Muthmann und Schröder (Z. anorg. Ch. **14,** 433)]. — Blosses Umkryst. von Tellurnitrat oder Tellursäure (Staudenmaier, Z. anorg. Ch. **10,** 189) bewirkt nur unvollständige Reinigung (Köthner, A. **319,** 1). — Pellini (B. **34,** 3870) verfährt folgendermaassen: Unreines (1,4% Se enthaltendes) Te wird im H-Strom mit KCN geschmolzen; aus der wäss. Lsg. der Schmelze wird durch einen Luftstrom Te gefällt, dieses durch Ueberführung in Diphenyltellurid, Diphenyltelluriddibromid, Tellurat, TeO_2 gereinigt, aus der salzsauren Lsg. des TeO_2 mit SO_2 gefällt und zuerst im H-Strom, dann im Vakuum dest.

Eigenschaften. Amorphes Te, erhalten durch Fällung mit SO_2 aus saurer Lsg. SG.$^{18-22}$ 6,015 $\pm$ 0,031. — Berthelot's (A. ch. [6] **14,** 92) aus alkal. Lsg. mit SO_2 gefälltes „amorphes" Te besteht aus mikr. Rhomboedern vom SG.$^{18-22}$ 6,157 $\pm$ 0,035. — Gewöhnliches, krystallinisches Te. SG.$^{18-22}$ 6,338 $\pm$ 0,025 (Beljankin, Ж. **33,** 670). SG.$^{20}_{4}$ 6,23538 (Kahlbaum, Roth und Siedler, Z. anorg. Ch. **29,** 288). — SG. 6,1993, bestimmt im Pyknometer mit H_2O; verwendet wurde 2mal im H-Strom destillirtes Material (Lenher und Morgan, Am. Soc. **22,** 28). — Härte 2,3 nach Mohs (Rydberg, O. **33,** 353). — Spezifische Wärme 0,04878 (Kahlbaum, Roth und Siedler, l. c.). — Beim schnellen Abkühlen von geschmolzenem Te bildet sich kein Gemisch verschiedener bekannter Formen, sondern wahrscheinlich eine neue Modifikation. Auf eine solche bezieht sich wahrscheinlich der von Toepler (P. A. [2] **53,** 343) angegebene S. 420° (Beljankin, l. c.).

Ueber das Funkenspektrum des Te vergl. de Gramont (C. r. **120,** 778; **127,** 866). Das Flammenspektrum (Knallgasgebläse) zeigt Banden, die noch enger beisammen liegen als beim Se, und 4 Linien

am brechbareren Ende des Spektrums (Hartley, Ch. N. **67,** 279). Vergl. auch Köthner (l. c.).

Te ist in CH_2J_2 schwerlösl. (Retgers, Z. anorg. Ch. **3,** 343).

AG. Nach den neueren Untersuchungen ist es kaum mehr zweifelhaft, dass das AG. des Te grösser ist als das des J. Metzner (C. r. **126,** 1716) fand es im Mittel zu 127,9 (i.); Staudenmaier (Z. anorg. Ch. **10,** 189) ging von reiner H_2TeO_4 aus und fand 127,0 bis 127,7 (i.), im Mittel 127,5; Chikashigé (Soc. **69,** 881) 127,57 bis 127,61, im Mittel 127,59 (i.).

Da diese Werthe mit der bisher angenommenen Stellung des Te im natürlichen System der Elemente nicht zu vereinbaren sind, hat Brauner (Ch. N. **71,** 196; Soc. **67,** 576) auf eine Verunreinigung auch des reinsten Te mit einem hypothetischen Element, *Triargonium*, geschlossen; das „wahre“ AG. des Te wäre alsdann etwa 125,4. Vergl. dagegen Staudenmaier, Chikashigé, l. c.; Norris, Fay und Edgerly (Am. **23,** 105). — Steiner (B. **34,** 570) fand durch Elementaranalyse von Diphenyltellurid, welches aus reinem käuflichem Te durch Umsetzung mit Quecksilberdiphenyl bereitet und im Vakuum sorgfältig rektifizirt worden war, in der That eine niedrigere Zahl: 126,4 (i.). Vergl. dagegen Köthner (A. **319,** 1). Dieser ermittelte durch Umwandlung von basischem Tellurnitrat in TeO_2 das AG. für nicht dest. Te zu 127,36, für dest. zu 127,63 (i.), mit einem 0,1 nicht überschreitenden Fehler. — Oxydation von Te zu TeO_2 und Reduktion von TeO_2 zu Te ergab im Durchschnitt 127,62 (i.) (Pellini, B. **35,** 3470). — In Uebereinstimmung hiermit setzt die von der Deutschen chemischen Gesellschaft für 1902 herausgegebene Tabelle Te = 127,6 (i.).

Retgers (O. **12,** 596) stellte das Te in die 8. Reihe des Systems zu den Pt-Metallen unter Ru (104) und über Os (195), gestützt auf die Isomorphie von K_2TeO_4 mit K_2OsO_4 (vergl. dagegen Staudenmaier, l. c.) und den Mangel an Isomorphie zwischen K_2TeO_4 und K_2SeO_4 (dagegen Muthmann und Schäfer, B. **26,** 1008), sowie auf das verschiedene Verhalten von Se und Te gegen S. (So vermag z. B. Te den S in Sb-S-Verbindungen nicht zu vertreten, Pouget, A. ch. [7] **18,** 508.) Norris und Mommers (Am. **23,** 486) haben indessen die Isomorphie der Doppelchloride und -bromide von Se und Te mit Dimethylamin,

$$TeCl_4 . 2(CH_3)_2NH . HCl \text{ und } TeCl_4 . TeOCl_2 . 2(CH_3)_2 . NH . HCl . H_2O,$$

festgestellt. — Staudenmaier (l. c.) hält Auftreten oder Fehlen von Isomorphie nicht für beweiskräftig. Gegen Retgers spreche überhaupt das ganze Verhalten des Te als eines Nichtmetalls (TeH_2, Telluride), das mit den Schwermetallen der Pt-Gruppe nichts gemeinsam habe. Im Uebrigen vergl. Muthmann (O. **8,** 396) und die Betrachtungen von Wilde (C. r. **127,** 613, 616).

MG. entspricht bei 1750—1800° der Formel Te_2 (Biltz, O. **19,** 385).

Die Atomrefraktion des Te wurde von Pellini und Menin (G. **30,** II, 465) aus seinen Halogeniden und organischen Verbindungen zu 32,06—33,81 (Formel von Gladstone) und 15,28—16,66 (Formel von Lorenz-Lorentz) berechnet. Die O-Verbindungen liefern abweichende Werthe.

Atommagnetismus $K = -0{,}039 . 10^{-6}$ (St. Meyer, M. **20,** 369).

Geringe, in den Körper aufgenommene Mengen von Te erzeugen einen andauernden metallischen Geschmack (Mylius, B. **34,** 2208).

Vergl. auch Gutbier, Studien über das Tellur (Leipzig 1902).

Tellur und Wasserstoff.

Tellurwasserstoff.

H_2Te.

Zur Darstellung von fast reinem, 94—95%igem H_2Te empfiehlt Ernyei (Z. anorg. Ch. **25,** 313) die Elektrolyse von 50%iger H_2SO_4 mit reinem Tellur als Kathode bei 220 Volt Spannung.

Eigenschaften. Mit fester CO_2 gekühlt, erstarrt H_2Te zu nadelförmigen, zitronengelben Kryst., die bei — 54° zu einer grünlichgelben Flüss. schmelzen; das farblose, sehr unangenehm riechende, giftige Gas zersetzt sich sogar schon unter 0° in zugeschmolzenen Röhren; ziemlich leicht lösl. in H_2O, wird durch Luft sofort zersetzt (Ernyei, l. c.). Dagegen verändert sich seine Lsg. in 95%igem Alk. an der Luft nicht (Whitehead, Am. Soc. **17,** 849). Bildet mit Alkalien Telluride, reduzirt $FeCl_3$-, $HgCl_2$-, J- und Br-Lsgn. (Ernyei, l. c.).

$D_{H=1} = 65{,}1$, $D_{L=1} = 4{,}9$. MG. entspricht also der einfachen Formel H_2Te (l. c.).

Tellur und Sauerstoff.

Tellurdioxyd.

TeO_2.

Kryst. aus heisser 20%iger H_2SO_4 in oktaëdrischen Kryst. des quadratischen Systems, dimorph mit dem rhombisch kryst. natürlichen TeO_2; SG. 5,90; aus dem Schmelzfluss in vielleicht monoklinen Nadeln (Vrba, Z. Kryst. **19,** 1).

Mit $Na_2S_2O_3$ reagirt TeO_2 ähnlich wie SeO_2 (Norris und Fay, Am. **23,** 105).

Tellurige Säure.

H_2TeO_3.

Salze der tellurigen Säure. **Natriumtellurit** Na_2TeO_3. Aus seiner wässerigen Lsg. fällt NH_4Cl TeO_2 : $Na_2TeO_4 + 2\,NH_4Cl = 2\,NaCl + 2\,NH_3 + H_2O + TeO_2$, etwas TeO_2 bleibt aber in Lsg. (fremdes Element?) (Whitehead, Am. Soc. **17,** 849).

Silbertellurit Ag_2TeO_3. Aus TeO_2 und AgCl bei Weissglut, ferner durch Erh. und Schmelzen von basischem Tellurnitrat mit $AgNO_3$; nur in NH_3 lösl., daraus in schönen, gelben, glänzenden Kryst. erhältlich, die indessen stets mit TeO_2 verunreinigt sind (Köthner, A. **419,** 39).

Tellurtellurat $2\,TeO_2 \,.\, TeO_3$ entsteht beim Aufl. von TeO_2 in H_2TeO_4 und Eindampfen der Lsg. (Metzner, A. ch. [7] **15,** 203).

Tellursäure.

[H_2TeO_4].

Hydrat $\mathbf{H_2TeO_4 + 2H_2O}$ $= H_4TeO_5 + H_2O$ (Mylius) oder H_6TeO_6 (Gutbier).

Darstellung. Te wird in überschüssiger verd. HNO_3 gel. und das entstandene TeO_2 durch Zusatz von etwas mehr als der berechneten Menge CrO_3 weiter oxydirt. Bei der Konz. auf dem Wasserbade scheidet sich die H_6TeO_6 als vollkommen zusammenhängende, grobkrystallin. Scheibe fast vollständig ab. Die Reinigung geschieht durch Umkrystallisiren (Staudenmaier, Z. anorg. Ch. **10,** 189). — Absolut rein ist H_6TeO_6 auf diese Weise nicht zu erhalten (Köthner, A. **319,** 39). — Die Zers. von Ba- oder Pb-Tellurat eignet sich zur Gewinnung von H_2SO_4-freier H_6TeO_6 nicht (Gutbier, Z. anorg. Ch. **29,** 22).

Eigenschaften. Die Tellursäure $H_6TeO_6 = H_2TeO_4 + 2H_2O$ existirt in zwei Modifikationen, einer unbeständigen regulären, die in Oktaedern kryst. und von Retgers (O. **8,** 70) anfänglich für TeO_2 gehalten wurde, und einer beständigen, die von älteren Forschern als monoklin, von Muthmann (Staudenmaier, l. c.) als trigonal bezeichnet wurde, nach Gutbier (l. c.) und Brunck (B. **34,** 735) aber dem hexagonal-rhomboidischen System angehört.

Lösungswärme in H_2O — 3,35 Cal., Sättigungswärme (in H_2O gel.) 15,678 Cal. (Metzner, l. c.).

Aeusserst schwache Säure von der Ordnung der H_2S oder HCN, lässt sich mit keinem Indikator titriren, bildet keine Ester. — Molekulare Leitfähigkeit für $v = 4$ bis $32 : \mu = 0{,}17480$ bis $0{,}40230$. — Bildet mit $AgNO_3$ und $Pb(NO_3)_2$ keine Doppelsalze. Wird von Hydrazin und dessen Salzen quantitativ zu Te reduzirt (Gutbier, B. **34,** 2114).

Formel. Die gewöhnliche Tellursäure verliert bei 100° Wasser und ist selbst mit Wasserdämpfen flüchtig, muss daher im Vakuum über P_2O_5 getrocknet werden (Köthner, A. **319,** 40). — Der bei 145° erreichte Gewichtsverlust entspricht nicht dem für $H_2TeO_4 + 2H_2O$ berechneten. Die letzten Antheile gehen zuerst bei höherer T. zugleich mit etwas O fort, es hinterbleibt ein Gemenge von H_6TeO_6 mit TeO_3, unter Umständen auch mit TeO_2. Bei stärkerem Erh. über dem Bunsenbrenner geht H_6TeO_6 vollständig in TeO_2 über. — Eine Säure H_2TeO_4 (Berzelius, Hauptwerk I, 724) existirt nicht; die beiden Moleküle H_2O sind daher nicht als Krystall-, sondern als Konstitutionswasser aufzufassen. Das auf kryoskopischem Wege gefundene MG. (201,4—228,7) bestätigt diese Anschauung (Gutbier, l. c.). — Mylius (B. **34,** 2208) bevorzugt hingegen die Formel $H_4TeO_5 + H_2O$.

Bei niederer T. (etwa 0°) existirt noch ein Hydrat:

$$\mathbf{H_2TeO_4 + 6H_2O = H_6TeO_6 + 4H_2O}.$$

Grosse, wasserklare, tetragonale Kryst., bleiben beim Trocknen im

Exsiccator über P_2O_6 im Vakuum bei Zimmer-T. wochenlang klar; beim Trocknen zwischen Filtrirpapier genügt bereits Handwärme, um die Zers. einzuleiten (Staudenmaier).

Stark übersättigte Lsgn. von Tellursäure scheiden in der Wärme keine, in der Kälte nur wenig Kryst. ab, da in Lsg. die in der Wärme entstandene Modifikation, „**Allotellursäure**“, erhalten bleibt. Sie wird beim Erh. des Dihydrates im zugeschmolzenen Rohr auf 140° erhalten. Stellt bei gew. T. eine nicht mehr fliessende, klebrige, farblose Masse dar, mit H_2O in jedem Verhältniss mischbar, verwandelt sich im Laufe mehrerer Monate in das kryst. Dihydrat. — Entsteht vorübergehend auch aus anderen Modifikationen der Tellursäure. Der Geschmack ist sauer, der der gewöhnlichen Tellursäure hingegen süsslich metallisch. Koagulirt Eiweisslösung. Formel vielleicht $(H_2TeO_4)_n$, die der Tellursäure H_4TeO_5; verhält sich zu dieser wie die Metaphosphorsäure zur Orthophosphorsäure (Mylius, B. **34**, 2208).

Nach Aufnahme von 1 mg Tellursäure in den Organismus wird durch die Lungen tagelang eine flüchtige Substanz von penetrantem Knoblauchgeruch ausgeschieden (Mylius, l. c.).

Salze der Tellursäure.

Gehen beim Schmelzen in Tellurite über (Gutbier, l. c.).

Kaliumtellurat existirt in wasserfreiem Zustande nicht. $K_2TeO_4 + 5\,aq$ ist mit K_2SO_4 und seinen Analogen nicht isomorph, $K_2TeO_4 + 2\,aq$ bildet isomorphe Mischungen mit Kaliumosmiat (Retgers, Z. anorg. Ch. **12**, 98; Gutbier, l. c.; Mylius, l. c.). — Aequivalente Leitfähigkeit für $v = 32$ bis $1024 : \lambda = 124{,}85$ bis $163{,}80$ (Gutbier, Z. anorg. Ch. **29**, 30).

$Na_2TeO_4 + 2H_2O$. Doppeltbrechende, sechsseitige Tafeln, lösl. bei 18° in ca. 130 Thln., bei 100° in ca. 50 Thln. H_2O. Reagirt alkal., wird durch CO_2 zersetzt.

$Na_2TeO_4 + 4H_2O$. Entsteht beim Sättigen von ca. 30%iger H_2TeO_4-Lsg. mit NaOH. Prismatisch, lösl. bei 18° in ca. 70 Thln., bei 50° in ca. 40 Thln. H_2O. Geht, in Berührung mit H_2O bei Zimmer-T. in einigen Wochen, bei 60° in wenigen Stunden in das beständigere Dihydrat über.

$Na_4TeO_5 + 8H_2O$. Vierbasisches Natriumtellurat. Entsteht beim Uebersättigen von starken H_2TeO_4-Lsgn. mit konz. NaOH. Haarfeine, verfilzte Nadeln, mit Alk. waschbar, llösl. in H_2O, wird aber bald hydrolysirt (Mylius, B. **34**, 2208).

$Li_4TeO_5 + aq$. Analog dem Na-Salz (Mylius, l. c.).

Thallotellurat Tl_2TeO_4, aus TlOH und H_2TeO_4; weisser, flockiger, in H_2O sehr wenig lösl. Nied., konnte nicht kryst. erhalten werden (Dennis, Doan und Gill, Am. Soc. **18**, 970).

Verbindungen der Tellursäure mit Jodaten.

Kaliumtellurmonojodat $J_2O_5 . 2TeO_3 . K_2O . 6H_2O$. Aus Lsgn. von H_2TeO_4 und HJO_3 mit soviel KOH, als zur Bildung des Jodats nöthig ist; Nadeln oder flache Prismen; reagirt in wässeriger Lsg. sauer und kann aus H_2O unzersetzt umkryst. werden. Verwittert über H_2SO_4 nicht, gibt aber bei 100° den grössten Theil, bei 250° den Rest des H_2O ab; der bräunlichgelbe Rückstand löst sich in H_2O unter Bildung des ursprünglichen Salzes.

Aehnlich das **Rb-Salz**.

Das **NH_4-Salz** kryst. mit $8H_2O$ in dicken, unregelmässigen, sechsseitigen Platten.

Kaliumtellurdijodat $J_2O_5 . TeO_3 . K_2O . 3H_2O$; aus einer Lsg. von 2 Mol. HJO_3, 1 Mol. H_2TeO_4 und 2,1—2,2 Mol. K_2O. Glasglänzende, rhomboëderähnliche Kryst. Die wässerige Lsg. reagirt sauer und liefert beim Konz. ein Gemisch von Mono- und Dijodat. — Das Salz wird erst bei 250° völlig wasserfrei (Weinland und Prause, B. **23**, 1015).

Verbindungen der Tellursäure mit Phosphaten.

Kaliumtellurdiphosphat. $P_2O_5 . TeO_3 . 1{,}5K_2O$ mit 4,5 und 17,5 H_2O. Das Salz mit 17,5 H_2O kryst. aus Lsgn., die die Komponenten in der theoretischen Menge oder H_3PO_4 und KOH in einem zwischen dem primären und sekundären Phosphat liegenden Verhältniss enthalten; im letzteren Falle kann das Verhältniss zwischen H_3PO_4 und H_2TeO_4 wesentlich verschieden sein. Beim Konz. und Umkryst. darf die T. von 40° nicht überschritten werden. Farblose, glänzende, lange, zuweilen flache, leicht verwitternde Nadeln, sehr llösl. in H_2O.

Das Salz mit 4,5 H_2O bildet sich in H_3PO_4-reicheren Lsgn. und scheidet sich aus der Mutterlauge des vorigen aus. Ihm entspricht ein analoges **Rubidiumsalz** mit 4,5 Mol. H_2O.

Natriumsalz $P_2O_5 . 2TeO_3 . 2Na_2O . 9H_2O$. Am sichersten aus Lsgn., die H_3PO_4, H_2TeO_4 und NaOH im Verhältniss 2 : 1 : 2 enthalten. Hexagonale, hemimorphe, über H_2SO_4 nicht verwitternde Kryst., ziemlich wlösl. in H_2O.

Ammoniumtellurdiphosphat $P_2O_5 . TeO_3 . 2(NH_4)_2O . 4H_2O$ entsteht, wenn auf 1 Mol. H_3PO_4 1,75 Mol. NH_3 kommen; trikline, vierseitige, in H_2O llösl. Platten. Bei geringeren Mengen von NH_3 entsteht **Ammoniumtellurtriphosphat** $3P_2O_5 . 2TeO_3 . 4(NH_4)_2O . 11H_2O$; flache Prismen oder derbe Platten; verwittert nicht (Weinland und Prause, Z. anorg. Ch. **28**, 45).

Von **Tellurarseniaten** erhielten Weinland und Prause (l. c.) **Natriumtellurmonoarseniat Ammoniumtellurdiarseniat** und **Ammoniumtellurtriarseniat**, dagegen nicht das K- und Rb-Salz. Ueber die Konstitution dieser Salze existiren nur Vermuthungen.

Tellur und Chlor.

Tellurtetrachlorid.

$TeCl_4$.

Gibt, in reinem Zustande mit H_2O zusammengebracht, zunächst H_2TeO_3, die schliesslich in TeO_2 und H_2O zerfällt. Bei Gegenwart von Metallen ist die Reaktion ziemlich komplizirt (Crane, Am. **23,** 408). Trockenes NH_3 reagirt bei 200—250° nach der Gleichung

$$3\,TeCl_4 + 16\,NH_3 = 3\,Te + 12\,NH_4Cl + 4\,N.$$

Bei 0° entsteht eine Verbindung $TeCl_4 . 3\,NH_3$, die bei gew. T. sowie bei Einwirkung von KOH NH_3 entwickelt und mit H_2O H_2TeO_3 liefert (Metzner, C. r. **124,** 32). In wässeriger Lsg. zersetzt sich $TeCl_4$ mit H_2Te in Te und HCl (Whitehead, Am. Soc. **17,** 849).

Tellurchloridchlorhydrat $TeCl_4 . HCl . 5\,H_2O$, feine, zitronengelbe Nadeln (siehe bei der J-Verbindung).

Doppelchloride $2\,MeCl . TeCl_4$. Die K-, Rb- und Cs-Verbindung bilden sich aus $TeCl_4$ und den entsprechenden Chlormetallen bei Gegenwart von freier HCl, da die Produkte sonst durch H_2O unter Abscheidung von TeO_2 zersetzt werden; aus $TeCl_4$- oder Alkalichlorid-Lsg. umkrystallisirt, stellen sie hellgelbe, reguläre, wasserfreie Oktaeder dar (Wheeler, Sil. [3] **45,** 267).

Tellur und Brom.

Tellurtetrabromid.

$TeBr_4$.

Bildet mit HBr eine Doppelverbindung, das **Tellurbromidbromhydrat** $TeBr_4 . HBr . 5\,H_2O$, in ähnlicher Weise wie die entsprechende J-Verbindung (s. d.). Schöne orangerothe Kryst., S. 20° unter Entwickelung von HBr. Raucht und zerfliesst an der Luft, hält sich aber in einer Atmosphäre von HBr (Metzner, C. r. **124,** 1448).

Doppelbromide $\mathbf{2\,MeBr . TeBr_4}$ (Me = K, Rb, Cs). Die K-Verbindung kann auch mit 2 Mol. H_2O kryst. (Wheeler, l. c.).

Tellur und Jod.

Tellurtetrajodid.

TeJ_4.

Bildet sich aus H_2TeO_3 und KJ bei Gegenwart von H_2SO_4:

$$H_2TeO_3 + 4\,H_2SO_4 + 4\,KJ = TeJ_4 + 4\,KHSO_4 + 3\,H_2O$$

(Gooch und Morgan, Sil. [4] **2,** 271).

Doppelverbindung $TeJ_4 . HJ . 8H_2O$, Tellurjodidjodhydrat, bildet sich aus H_2TeO_4 und konz. HJ mit HJ-Gas; zerfliessliche, quadratische Nadeln, S. 55°, verwandeln sich an der Luft in eine braune Flüss. Bei höherer T. entweicht HJ und TeJ_4 bleibt in der Form des Jodhydrates zurück (Metzner, l. c.).

Doppeljodide $2MeJ . TeJ_4$. (Me = K, Rb, Cs). Sämmtlich schwarz. K-Salz enthält $2H_2O$, lange, monokline Prismen. Rb- und Cs-Salz sind wasserfreie, amorphe, unlösl. Nied. (Wheeler, l. c.).

Tellur und Fluor.

Tellurtetrafluorid.

$TeFl_4$.

Tellurfluoridfluorhydrat $TeFl_4 . HFl . 5H_2O$; entsteht analog der entsprechenden Cl-Verbindung bei —70° (Metzner, C. r. **125,** 23).

Cäsiumtellurfluorid $CsFl . TeFl_4$. Entsteht nur bei Gegenwart von freier HFl und bildet schöne, durchsichtige, farblose Nadeln, die durch H_2O zers. werden. — Andere Cäsiumtellurfluoride existiren nicht (Wells und Willis, Sil. [4] **12,** 190).

Telluroxyfluoride.

$2TeFl_4 . 3TeO_2 . 6H_2O$. Aus TeO_2 und HFl; scheidet sich beim Abkühlen auf —20° in durchsichtigen Kryst. ab. Beim Erh. zersetzt es sich in TeO_2, HFl und H_2O.

$TeFl_4 . TeO_2 . 2H_2O$. Aus der Mutterlauge des vorigen (Metzner, l. c., A. ch. [7] **15,** 203).

Kaliumdifluortellurat $Te(OH)_2 Fl_2(OK)_2 . 2H_2O$. Von Weinland und Alfa (Z. anorg. Ch. **21,** 43) erhalten aus H_2TeO_4, KOH und HFl. Kryst. aus H_2O im Exsiccator über CaO in kleinen, monoklinen Kryst. In H_2O zwlösl., die Lsg. zersetzt sich beim Konzentriren.

Rubidiumdifluortellurat ist dem vorigen analog.

Tellur und Schwefel.

Tellursulfat.

$2TeO_2 . SO_3$.

Entsteht aus Te und Salpeterschwefelsäure; borsäureähnliche, nicht hygroskopische Plättchen, sechsseitige Tafeln oder Säulchen (Vrba, Z. f. Kryst. **19,** 1); sehr beständig, beginnt sich erst bei 500° zu zersetzen. Schneller geht dies im Vakuum. Kann zur Trennung von Se und Te Verwendung finden (Metzner, A. ch. [7] **15,** 203). — Verhält sich nicht wie eine Verbindung, sondern etwa wie eine

Legirung nach konstanten Gewichtsverhältnissen, ist daher kaum von konstanter Zusammensetzung zu erhalten (Köthner, A. **319,** 39).

Doppelsulfate $2(TeO_2 . SO_3)MeHSO_4 . 2H_2O$ aus in H_2O gel. Tellursulfat und K_2SO_4 oder $(NH_4)_2SO_4$ (Metzner, l. c.).

Tellur und Selen.

Tellurseleniat.

$2TeO_2 . SeO_3$.

Entsteht aus TeO_2 und SeO_3 (Metzner, l. c.).

Tellur und Stickstoff.

Tellurnitrid.

TeN.

Entsteht aus $TeCl_4$ und flüss. NH_3 bei -15^0. Zitronengelbe, amorphe Masse, wird von H_2O und verd. Essigsäure nicht angegriffen; explodirt durch Stoss sowie beim Erh. auf 200^0 sehr heftig. KOH entwickelt allen N als NH_3 (Metzner, C. r. **124,** 32).

Basisches Tellurnitrat.

$Te_2O_3(OH)NO_3$.

Zur Darstellung wird Te in HNO_3 vom SG. 1,255 bei $60-70^0$ in kleinen Partien eingetragen; beim Verdampfen ($70-80^0$) scheiden sich zuerst grosse, dann kleine Kryst. ab, die, mit kalter HNO_3, HNO_3 + Alk., Alk., endlich mit abs. Alk. gewaschen und bei 120^0 im Luftstrom getrocknet, von konstanter Zusammensetzung sind (Köthner, A. **219,** 40; vergl. auch Norris, Fay und Edgerly, Am. **23,** 105).

Tellur und Phosphor.

Tellurphosphordoppelchlorid.

$2TeCl_4 . PCl_5$.

Wird erhalten durch Aufl. von PCl_5 in geschmolzenem $TeCl_4$; orangegelbe, zerfliessliche Krystalle; erleidet beim Erh. Zersetzung, kann aber in einer Atmosphäre von PCl_5 unzersetzt sublimirt werden (Metzner, A. ch. [7] **15,** 203).

Tellur und Arsen.

Tellurarsen As_8Te_3. Von Szarvasy und Messinger (Soc. **75,** 597) erhalten durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Te und As unter Druck.

Natriumtelluroxyarseniat $As_4O_{15}TeNa_{12}$. Entsteht analog der Verbindung AsO_3SeNa_3 (S. 273); gelbliche Kryställchen, zersetzt sich mit H_2O; scheint nicht einheitlicher Natur zu sein (Weinland und Rumpf, B. **29**, 1008).

Tellur und Kohlenstoff.

Gegen CO verhält sich Te wie Se (Berthelot, A. ch. [7] **22**, 303).

Tellur und Natrium.

Bei direkter Einwirkung von Alkaliammonium (in flüss. NH_3 gel.) auf Te entstehen je nach den Mengenverhältnissen die Verbindungen K_2Te und Na_2Te, sowie K_2Te_3 und Na_2Te_3. Sie verhalten sich ganz ähnlich wie die analogen Selenide (Hugot, C. r. **129**, 388).

Tellur und Aluminium.

Aluminiumtellurid Al_2Te_3; von Whitehead (Am. Soc. **17**, 849) aus den Komponenten dargestellt. Mit H_2O entstehen $Al_2(OH)_6$ und TeH_2.

Tellur und Platin.

Platinotellurid PtTe. Entsteht aus $PtTe_2$ durch vorsichtige Reduktion auf Kohle und bildet unter Umständen glänzende Polyeder. Beim weiteren Erh. entstehen Pt-ärmere Produkte (Roessler, Z. anorg. Ch. **15**, 405).

Platinitellurid $PtTe_2$. Entsteht als graues Pulver beim gelinden Erh. eines innigen Gemenges der Komponenten und nachmaligen Auskochen mit KOH, ferner in Form von Oktaedern beim Zusammenschmelzen von Pt mit 10 Thln. Te unter einer Decke von Borax und Ausziehen der erkalteten Schmelze mit verd. HNO_3 (Roessler, l. c.).

Ueber organische Te-Verbindungen siehe Lenher (Am. Soc. **22**, 136).

Stritar.

Stickstoff.

i. AG. 14,04; d. AG. 13,93.

Darstellung. Reiner, argonfreier N kann nur aus seinen Verbindungen erhalten werden. — Zur Darstellung im Laboratorium empfiehlt Mai (B. **34**, 3805), 20 g Glycerin vom SG. 1,26 mit 10 g NH_4NO_3 und 3 Tropfen konz. H_2SO_4 zu erwärmen. Die Entwickelung von N beginnt bei 100° und verläuft sehr regelmässig bei 165°. Das mit Pyridinbasen und CO_2 verunreinigte Gas wird mit KOH und H_2SO_4 gewaschen. — Aus Harnstoff bereiteter N enthält N_2O (Rayleigh, Proc. R. Soc. **64**, 95). Ueber die Gewinnung von N aus Luft durch O-Entzug mit Al-Amalgam vergl. Bolton (Ch. Z. **18**, 1908). Ueber die Darstellung von absolut reinem N siehe Threlfall (P. Mg. [5] **35**, 1).

Eigenschaften. SG. des Luftstickstoffs 1,25718 g pro L. (Rayleigh, Ch. N. **67**, 183), des reinen N 1,2507 g (Leduc, C. r. **123**, 805); 1,25092 g (Rayleigh, Ramsay, Ch. N. **79**, 13). D. (Luft = 1): Luft-N: 0,97203 (Leduc, **113**, 71, 186). Reiner N: 0,9671 (Leduc, C. r. **123**, 805); 0,96737 (Rayleigh, Proc. R. Soc. **62**, 204). — SG. des flüss. N bei — 195,5° (Sied.) 0,7914, bei gew. Luftdruck gemessen. — Spez. Vol. 1,390 (Drugman und Ramsay, Soc. **77**, 1228).

Für N aus Luft fand Olszewsky (P. Mg. [5] **39**, 188) Sied. — 194,4°; Erstarr. — 214°, Druck hierbei 60 mm. SG. beim Sied. 0,885; Kritische T. — 146°, kritischer Druck 35 Atm. — Spez. Wärme bei konstantem Vol. 4,8 (Berthelot, C. r. **124**, 119). — Brechungsvermögen, bezogen auf Luft 1,0163 (Ramsay und Travers, Proc. R. Soc. **62**, 225). Vergl. auch Liveing und Dewar (P. Mg. [5] **36**, 328).

Die Mittelwerthe für die Absorptionskoeffizienten des N in H_2O sind:

0,08°	0,023435	29,97°	0,013400	60,02°	0,01022
10,01°	0,018564	40,00°	0,011825	69,99°	0,00976
20,01°	0,015420	50,00°	0,01087	79,99°	0,00957

(Winkler, B. **24**, 3602). — Ueber die Löslichkeit des N in organ. Lösungsmitteln vergl. Just, O. **37**, 342).

AG. i. 14,005 (Leduc, C. r. **125**, 299); i. 14,0003 (Hibbs, Am. Soc. **18**, 1044). Bezogen auf C = 12,001 ist N = 14,031, ermittelt durch Aufl. gewogener Mengen von AgCN in HNO_3 und Titration mit NaBr (Dean, Soc. **77**, 117; Clarke, Am. Soc. **23**, 90).

Atomrefraktion des N: aus einigen Gasen $r_D = 2,85$; aus Aminen, Nitrilen: $r_C = 2,63$, $r_D = 2,65$; aus Verbindungen mit wahrscheinlich 5werthigem N (Nitro-, Nitroso-, Azo-Verbindungen, Oxime, Isocyanate und Ammoniumverbindungen) $r_C = 3,75$, $r_D = 3,77$ (Traube, B. **30**, 43). — Molekularvol. 39,04 (Drugman und Ramsay, Soc. **77**, 1228); beim abs. Nullpunkt: 25,0 (Berthelot, C. r. **130**, 713). Vergl. auch Vèzes (C. r. **126**, 1714).

Werthigkeit. Das N-Atom besitzt mindestens 3 Valenzen, welche durch dasselbe Element oder Radikal gesättigt sein können; ausserdem besitzt es noch zwei andere Werthigkeiten, von denen jedoch nur eine fähig ist, ein den ersten drei gleiches Element oder Radikal zu binden. Eine Hauptvalenz des N-Atoms unterscheidet sich in charakteristischer Weise von den beiden anderen (Vaubel, Stereochemische Forschungen Bd. I, Heft 2, 1899; B. **33**, 1713). Vergl. Lachman (B. **33**, 1035).

Bildung von N-Verbindungen direkt aus den Elementen. N und O vereinigen sich bei Gegenwart von konz. KOH unter dem Einflusse des elektrischen Funkens zuerst zu NO; dann entsteht N_2O_3, das sehr langsam in NO_2 übergeht (Berthelot, C. r. **129**, 137). Die Oxydation von N durch die elektrische Flamme verläuft unabhängig von dem Metall der Elektroden; in kleineren Gefässen scheint Druckvermehrung von günstiger Wirkung zu sein. 5 Thle. Luft und 6 Thle. O sind die geeignetste Mischung. 1 PS vermochte stündlich 21 L. des Gasgemenges in Reaktion zu bringen (Rayleigh, Proc. Chem. Soc. Nr. **174**, 17; Soc. **71**, 181). Ueber die Oxydation von N durch den Funkenstrom eines Induktoriums vergl. v. Lepel (B. **30**, 1027). Die direkte Vereinigung gelingt ferner auch in einer, mit einem Gemenge von 40 % N und 60 % O angeblasenen H- oder Leuchtgasflamme (Salvadori, G. **30**, II, 389). — Ueber N-Verbrennung zu gasanalytischen Zwecken vergl. Bleier (B. **30**, 701, 1269).

Ueber die Bildung von Nitraten im Boden aus N und O durch die Lebensthätigkeit der Knöllchenbakterien, die sogen. Stickstoffassimilation, sei auf die Handbücher der Agrikulturchemie verwiesen. Eine zusammenfassende Darstellung nebst Literaturverzeichniss gibt Jacobitz (C.-Bl. f. Bakt. u. Paras, II, **7**, 876).

Von blankem Li wird N bereits in der Kälte absorbirt, ähnlich wie O durch P (Deslandres, C. r. **121**, 886). Mit Mg verbindet sich N, wenn man es mit fein gepulvertem CaC_2 an der Luft auf Rothglut erh.: $CaC_2 + 3\,Mg + N_2 + 5\,O = CaO + Mg_3N_2 + 2\,CO_2$ (Rossel, C. r. **121**, 941); ebenso bei Gegenwart von CaO bei Rothglut, wobei Ca_3N_2 entsteht. Die Absorption ist in diesem Falle vollständig (Maquenne, C. r. **121**, 1147). — N vermag sich auch mit Th, Ce, La, Pr, Nd und Sa zu verbinden (Matignon, C. r. **131**, 837).

Ueber andere Absorptionsmittel für N vergl. Warren (Ch. N. **74**, 6), sowie den Abschnitt „Argon".

Stickstoff und Wasserstoff.

Stickstoffwasserstoffsäure.

N_3H.

Darstellung. Aus N_2H_4 und NCl_3 in benzolischer Lsg. unter zeitweiligem Hinzufügen kleiner Mengen 10 %iger NaOH (Tanatar, B. **32**, 1399). — Aus $NaNH_2$ und N_2O: $NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$ erhält man das Na-Salz neben NH_3: $NaNH_2 + H_2O = NaOH + NH_3$, wodurch die Ausbeute auf 50 % herabgedrückt wird (Wislicenus, B. **25**, 2084).

Freie N_3H gewinnt man aus dem Pb-Salz durch Dest. mit verd. (1 : 20 — 1 : 30) H_2SO_4 aus dem Oelbade, wobei jedoch theilweise Zersetzung in N, H und NH_3 stattfindet (Curtius und Rissom, J. pr. [2] **58**, 261).

Ueber die Darstellung von N_3H aus aromatischen Azoimiden vergl. Noelting, Grandmougin und Michel (B. **25**, 3328).

Eigenschaften. Ueber die Dielektrizitätskonstante der N_3H vergl. West (Soc. **77**, 705). — Dissociationskonstante:

v	μ	m	k
10	5,38	0,01397	0,0000198
100	15,98	0,0415	0,0000180
1000	45,97	0,1194	0,0000166

(West, Proc. Ch. Soc. **16**, 74). — Ueber den Zustand der Säure in wässeriger Lsg. vergl. Ssaposhnikow (Ж. **32**, 375), über die Produkte ihrer Elektrolyse Szarvasy (Soc. **77**, 603) und Peratoner und Oddo (G. **30**, II, 95).

Bei der Auflösung von Metallen in wässeriger N_3H wird ein Theil der Säure vom entwickelten H zu NH_3 reduzirt (Curtius und Darapsky, J. pr. [2] **61**, 408). Näheres über die Einwirkung von N_3H auf Metalle siehe bei diesen, sowie l. c.

Hydrazin.

Diamid.

N_2H_4. Konstitutionsformel: $H_2N—NH_2$.

Darstellung der Hydrazinsalze. Durch Reduktion von frisch bereitetem Stickoxydkaliumsulfit (Raschig) in Eiswasser mit überschüssigem Na-Amalgam, bis eine Probe der Flüss. Fehling'sche Lsg. stark reduzirt und nach dem Ansäuern und Erwärmen auf Zusatz von Benzaldehyd Benzalazin (S. 93°) abscheidet. Hieraus erhält man mit H_2SO_4 Hydrazinsulfat, S. 256°:

$$\begin{matrix}KSO_3\\KO\end{matrix}{>}N.NO + H_6 = \begin{matrix}KSO_3\\H\end{matrix}{>}N.NH_2 + H_2O + KOH$$
$$= H_2N.NH_2 + K_2SO_4 + H_2O.$$

Das Zwischenprodukt konnte nicht isolirt werden (Duden, B. **27,** 3498).

Darstellung und Eigenschaften des freien Hydrazins. Aus dem Chlorhydrat erhält man das freie N_2H_4 durch Zersetzung mit Natriummethylat in methylalkoholischer oder absolut ätherischer Lsg.:

$$NH_2NH_2 . HCl + NaOCH_3 = NH_2 . NH_2 + NaCl + CH_3OH;$$

ferner aus dem Hydrat durch Entwässerung mit BaO (Dest. unter vermindertem Druck). Das durch Fraktioniren erhaltene Prod. enthält 34,5—82,6 % N_2H_4; scheidet, mit Eiskochsalz gekühlt, Krystalle vom S. — 4° ab, die an der Luft dichte Nebel ausstossen und 92 % N_2H_4 enthalten. Explodirt beim Erh. nicht, ist schwerer als H_2O, mit dem es sich unter Erh. mischt; wird von O langsam angegriffen; löst S unter starker Wärmeentwickelung zu braunrother Flüss. von ähnlichem Geruch wie $(NH_4)_2S$, die mit H_2O S abscheidet. Halogene zersetzen heftig unter Bildung von N und Halogenwasserstoff. $KMnO_4$ und $K_2Cr_2O_7$ reagiren energisch. — Die Flüss. vermag KCl, KNO_3, KBr aufzulösen (Lobry de Bruyn, R. **13,** 433).

S. 1,4°; Sied. bei 71 mm 56°, bei 761,5 mm 113,5°, bei 1490 mm 134,6° (H-Atmosphäre). — $SG._{15}^{15} = 1{,}014$ (Lobry de Bruyn, R. **15,** 174). $SG._{4}^{22,3}$ 1,0065, $SG._{4}^{0,2}$ 1,0256, $SG._{4}^{0}$ 1,0258. — Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_{Na} = 8{,}867$. Molekulardispersion $\mathfrak{M}_{\gamma} - \mathfrak{M}_{\alpha} = 0{,}266$ (Brühl, O. **22,** 373).

Bildungswärme: $N_2 + H_4 +$ Wasser $= N_2H_4$ gel. — 9,5 Cal. Bei der Umwandlung in NH_3 in wässeriger Lsg. werden + 25,75 Cal. frei, bei der Reduktion durch H zu NH_3 in wässeriger Lsg. + 51,5 Cal. (Berthelot und Matignon, C. r. **113,** 672).

Hydrazinhydrat $N_2H_4 . H_2O$. Darstellung. Hydrazinsulfat oder -bromid werden in konz. Lsg. mit höchst konz. KOH zerlegt, K_2SO_4 oder KBr mit Alk. gefällt, der Alk. bis zum Sied. 108° abdest., dann KBr abfiltrirt, sodann bis 118° bei gew. Druck, endlich bei 121 bis 122 mm fraktionirt. Die ersten Fraktionen enthalten 15—52 %, die unter vermindertem Druck zwischen 72° und 74° übergehenden 77—97,5 % Hydrazinhydrat. Zur Entfernung des Wassers wird BaO hinzugefügt, nach dem Erkalten mit abs. Alk. versetzt und neuerdings fraktionirt; bei 73° und 125—121 mm dest. eine Flüss. mit 99,7 % Hydrazinhydrat, frei von Si. Ausbeute gering (Lobry de Bruyn, R. **14,** 82).

Eigenschaften. Sied. 47° bei 26 mm. Oxydirt sich, über Hg mit O in Berührung, zu N und H_2O (Lobry de Bruyn, R. **14,** 85).

Die Lösungswärme des Hydrazinhydrates beträgt 1919 cal., seine Bildungswärme ergibt sich (aus der Zersetzung durch ammoniakalische Ag-Lsg.) zu

$$N_2 + H_6 + O + aq = N_2H_5OH . aq + 66{,}3 \text{ Cal.},$$
$$N_2 + H_6 + O = N_2H_5OH + 64{,}4 \text{ Cal.}$$

Aus der positiven Bildungswärme folgt die grössere Wahrscheinlichkeit der Konstitutionsformel $NH_2 - N \equiv H_3 \atop - OH$ gegenüber der Diazoformel $H_3N = N {= H_2 \atop - OH}$ (Bach, O. **9**, 241; vergl. auch Brühl, B. **30**, 162).

Salze des Hydrazins.

Primäres Hydrazinchlorhydrat $N_2H_4 . HCl$. Bildungswärme: 2 HCl verd. + N_2H_4 verd. = $N_2H_4 . 2HCl$ + 10,4 Cal. (Berthelot und Matignon, C. r. **113**, 672).

Hydrazinsulfit $(N_2H_4)_2H_2SO_3$. Bildet sich beim Neutralisiren der wässerigen Lsg. des Pyrosulfits mit Hydrazinhydrat und Stehenlassen über H_2SO_4 in seidenglänzenden Nadeln.

Hydrazinpyrosulfit $(N_2H_4)_2H_2S_2O_5$, entsteht beim Einleiten von SO_2 in wässerige Hydrazinhydratlösung und kann durch Kryst. im Vakuum oder Abdampfen in SO_2-Atmosphäre oder Fällen mit Alk. isolirt werden (Speransky, Sabanejew, Z. anorg. Ch. **20**, 21).

Primäres Hydrazinsulfat $N_2H_4 . H_2SO_4$. Bildungswärme: H_2SO_4 fest + N_2H_4 gelöst = $H_2SO_4 . N_2H_4$ kryst. + 36,0 Cal. (Berthelot und Matignon, l. c.).

Primäres Hydrazindithionat $N_2H_4 . H_2S_2O_6$ wird aus dem Sulfat mit BaS_2O_6 erhalten. Prismen, llösl. in H_2O, zersetzen sich unter Abscheidung von SO_2, in wässeriger Lsg. hingegen beständig. — Polymer mit Amidosulfonsäure.

Sekundäres Hydrazindithionat $(N_2H_4)_2 . H_2S_2O_6$; aus mit Hydrazinhydrat neutralisirtem Sulfat mit BaS_2O_6; grosse charakteristische, beständige Kryst. (Sabanejew, l. c.).

Neutrales Hydrazinamidosulfonat $NH_2 . SO_3H . N_2H_4$; aus neutralem Sulfat und Ba-Amidosulfonat; krystallin., in H_2O sehr llösl. Das saure Salz konnte nicht erhalten werden (Sabanejew).

Neutrales Hydrazinnitrat $N_2H_4 . HNO_3$, wird erhalten beim Neutralisiren des Hydrats mit HNO_3 (Lackmus); sehr llösl. in H_2O, kryst. daraus manchmal in langen, prismatischen Kryst., etwas lösl. in sied. abs. Alk., aus dem es in Nadeln kryst. Reagirt gegen Lackmus schwach sauer. S. etwa 69°; beginnt bei 140° sich ohne Zersetzung zu verflüchtigen, zersetzt sich anscheinend auch bei 300° nicht. Verpufft beim Erh. über freier Flamme. Konz. H_2SO_4 entwickelt stürmisch Stickoxyde, 1 : 1 verd. Säure zersetzt unter Entwickelung von N_3H. Beim Verreiben mit PCl_5 verpufft es unter Bildung von $N_2H_4 . 2HCl$.

Saures Hydrazinnitrat $N_2H_4 . (NHO_3)_2$. Aus $Ba(NO_3)_2$ und Hydrazinsulfat oder durch Halbneutralisiren von HNO_3 mit $N_2H_4 . H_2O$. — Zu Büscheln vereinigte Nadeln oder Platten, sehr llösl. in H_2O; die wässerige Lsg. kann auf dem Wasserbade nur bis zu einem Gehalte von 30% ohne Zersetzung konz. werden. Abs. Alk. verwandelt schon nach ½ Stunde in neutr. Nitrat. Beim raschen Erh. S. 103—104°, beim langsamen Erh. findet bei 80—85° ohne Schmelzen Zersetzung

statt in N_3H, HNO_3, N, H_2O, $N_2H_4 . HNO_3$, NH_4NO_3. Beim Erw. auf dem Wasserbade bleibt nur NH_4NO_3 im Rückstand. — Zersetzt sich langsam unter N_3H-Entwickelung bereits bei gewöhnlicher T. beim Aufbewahren im Exsikkator über H_2SO_4 (Dengin, Sabanejew, l. c.).

Hydrazinphosphit $N_2H_4 . H_3PO_3$; aus Baryumphosphit und Hydrazinsulfat; krystallin., hygroskopische Masse, S. ca. 36°; isomer mit saurem NH_4-Amidophosphat.

Saures Hydrazinphosphit $N_2H_4 . (H_3PO_3)_2$. Wird erhalten aus saurem Baryumphosphit mit Hydrazinsulfat; kryst. gut; weniger lösl. als das vorige. S. 82° ohne Zersetzung. Isomer mit NH_4-Subphosphat.

Hydrazinsubphosphat $N_2H_4 . H_4P_2O_6$; aus $H_4P_2O_6$ und $N_2H_4 . H_2O$. Isomer mit NH_4-Dimetaphosphat (Sabanejew, Z. anorg. Ch. **17**, 480).

Neutrales Hydrazinsubphosphat $(N_2H_4)_2 . H_4P_2O_6$. Zur Darstellung wird Unterphosphorsäure unter Verwendung von Methylorange als Indikator mit $N_2H_4 . H_2O$ neutralisirt. Grobe, in H_2O ziemlich llösl. Prismen.

Hydrazinammoniumsubphosphat $N_2H_4 . NH_3 . H_4P_2O_6$; entsteht beim Neutralisiren der Lsg. von $N_2H_4 . H_4P_2O_6$ mit NH_3 (Methylorange) und Konz. ohne Erw. Kleine, homogene, in H_2O llösl. Kryst. (Sabanejew, Z. anorg. Ch. **20**, 21).

Hydrazinphosphat $N_2H_4 . H_3PO_4$. Aus $BaHPO_4$ und $N_2H_4 . H_2SO_4$ oder durch Neutr. von H_3PO_4 mit $N_2H_4 . H_2O$.
S. 82°. Sehr hygroskopisch. Isomer mit Hydroxylaminamidophosphat.

Saures Hydrazinphosphat $N_2H_4 . (H_3PO_4)_2$. Weniger lösl. als das vorige, isomer mit Hydroxylaminsubphosphat (Sabanejew, Z. anorg. Ch. **17**, 480).

Ueber die Reaktionen des N_2H_4 und seiner Salze mit Na, P, $COCl_2$, CO_2, SO_2, N_2O vergl. Lobry de Bruyn (R. **18**, 297).

Ammoniak.

NH_3.

Bildung. NH_3 entsteht direkt aus den Komponenten, wenn platinirte Pt-Elektroden von den räumlich getrennten Gasen umgeben und durch Divers'sche Flüss. ($NH_3 + NH_4 . NO_3$) als Elektrolyt leitend verbunden sind. Die auftretende elektromotorische Kraft beträgt bei —10° 0,590 Volt (Baur, B. **34**, 2383).

Eigenschaften. D. (Luft = 1) des gasförmigen NH_3 0,5971 (Leduc, C. r. **125**, 571).
S. des festen NH_3 von Ladenburg und Krügel mit einem an 3 Punkten mit einem H-Thermometer verglichenen Thermoelement bestimmt: —77,05° (B. **32**, 1818), —75,5° (B. **33**, 637). – Spezifische Wärme bei t°: 0,9834 + 0,003658 t (Ellean und Ennis, Journ. Frankl. Inst. **145**, 189).

Ueber das Emissionsspektrum der NH_3-O-Flamme siehe Eder (M. **12,** 86).

Flüss. NH_3. Dielektrizitätskonstante (nach Drude) 22 bei -34^0. Leitfähigkeit $1,6 \times 10^{-4}$, T.-Koeffizient $0,011 \times 10^{-4}$ zwischen -30^0 und -12^0 (Goodwin und Thompson jun., Physical Review **8,** 38; Z. f. Elektrochemie **6,** 338). Die Leitfähigkeit von reinem NH_3 ist bei $-79,3^0$ $1,33 \times 10^{-7}$ (Ohm^{-1} ccm^{-1}), bei $-73,6^0$ $1,47 \times 10^{-7}$, T.-Koeffizient 1,9% pro 1^0. Wasserzusatz erhöht die Leitfähigkeit und erniedrigt den T.-Koeffizienten (Frenzel, Z. f. Elektrochemie **6,** 477). Dieselbe nimmt mit der Reinheit des NH_3 ab (Moissan, C. r. **133,** 713). — Die Dissociationskonstante ist stark veränderlich, ihr wahrscheinlichster Werth beträgt 19×10^{-6} (Goldschmidt, Z. anorg. Ch. **28,** 97; **1901,** II, 1033; hierzu Berichtigung: 1199).

Flüss. NH_3 als Lösungsmittel. Molekulare Siedepunktserhöhung etwa 3,4 (Franklin und Kraus, Am. **21,** 8); vergl. auch Franklin und Kraus (Am. **20,** 820; 836; **21,** 1; **24,** 83; Am. **23,** 277), über Elektrolyse und elektrolytische Leitfähigkeit einiger in flüss. NH_3 gel. Substanzen Cady (Journ. of Phys. Chem. **1,** 707).

Löslichkeit in H_2O (1 g) nach Mallet (Am. **19,** 804):

t	— 3,9	— 10	— 20	— 25	— 30	— 40°
g NH_3	0,947	1,115	1,768	2,554	2,781	2,946.

Bei — 3,9 entspricht die Zusammensetzung der ges. Lsg. fast genau der Formel $NH_4 . OH$.

SG. der ges. Lsg. bei -30^0 ca. 0,718, bei -40^0 0,731, bezogen auf H_2O von 4^0 C. (Mallet, l. c.).

Ueber den Dampfdruck von wäss. NH_3-Lsgn. vergl. Perman (Proc. Chem. Soc. **17,** 46), über den Einfluss von Neutralsalzen auf den Dampfdruck Gaus (Z. anorg. Ch. **25,** 236).

Auch die reinsten Formen des käuflichen NH_3 zeigen in wäss. Lsg. einen breiten Absorptionsstreifen zwischen $1/\lambda$ 3694 (λ 2707) und $1/\lambda$ 4306 (λ 2322), der etwas weniger ausgeprägt erscheint, wenn das Produkt durch Ueberführen in NH_4Cl und mehrmalige Kryst. gereinigt wurde, also wahrscheinlich auf organische Verunreinigungen zurückzuführen ist. So enthält z. B. gewöhnliches NH_3 etwa 0,00014% Pyridinbasen (Hartley und Dobbie, Proc. Chem. Soc, **16,** 14; Soc. **77,** 318).

$NH_4 . OH$. Gegen die Existenz des hypothetischen Ammoniumhydroxydes spricht die starke Zunahme der Affinität beim Uebergang vom Trimethylamin zum Tetramethylammoniumhydroxyd, während vom NH_3 bis zum Trimethylamin der Ersatz von H durch CH_3 die Affinitätskonstante nur unwesentlich erhöht (Hantzsch und Sebaldt, O. **30,** 258).

1 Vol. Alk. absorbirt bei 20^0 und 760 mm Druck etwa 330 Vol. NH_3 (Müller, P. A. [2] **44,** 554).

Chemisches Verhalten. Trockenes Ozon wirkt auf NH_3 nicht ein, feuchtes bildet, wie bereits Carius beobachtete, langsam $NH_4 . NO_2$ und $NH_4 . NO_3$. Auftreten von H_2O_2 konnte nicht konstatirt werden

(Ilosvay, B. **27**, 3500). — Ueber die Einwirkung von NH_3 auf Hypochlorite vergl. Thiele (A. **273**, 160).

NH_3 wirkt bei hoher T. auf Metalle unter Bildung von Nitriden ein, die zum Theil beständig sind, zum Theil sich rasch zers.; im letzteren Falle erleidet das Metall eine tiefgehende Aenderung seiner physikalischen Eigenschaften (Beilby und Henderson, Soc. **79**, 1245).

Ueber die oxydirende Wirkung von wäss. NH_3-Lsg. auf einige Metalle vergl. Hodgkinson und Bellairs (Ch. N. **71**, 73).

Stickstoff und Sauerstoff.

Neu hinzugekommen: Nitrohydroxylaminsäure, $H_2N_2O_3$.

Hydroxylamin.

NH_2OH.

Darstellung und Eigenschaften des freien Hydroxylamins. Zur Darstellung wird tertiäres Hydroxylaminphosphat

$$(NH_2OH)_3 \, . \, H_3PO_4$$

(s. d.) unter vermindertem Druck destillirt. Ausbeute 43,3 % des Phosphats (Uhlenhuth, A. **311**, 117). Ueber die Methode von Lobry de Bruyn vergl. auch Brühl (B. **27**, 1347). Bei der Dest. ist Vorsicht anzuempfehlen, da gegen Ende leicht heftige Explosionen auftreten können (Wolffenstein und Groll, B. **34**, 2417). — NH_2OH bildet sich ferner neben NH_3 bei der Reduktion von NO durch H mit Pt-Schwamm als Kontaktsubstanz bei 115—120° (Jouve, C. r. **128**, 435). —

Sied. (bei 22 mm) 58°; kann bis 0° unterkühlt werden. SG. bei 0°: 1,2255, bei 16° 1,2156, bei 23,5° 1,2044, bezogen auf H_2O von 4°. Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_\alpha = 7,193$, $\mathfrak{M}_{Na} = 7,228$; Moleculardispersion $\mathfrak{M}_\gamma - \mathfrak{M}_\alpha = 0,190$ (Brühl, B. **26**, 2508).

Chemisches Verhalten. Freies NH_2OH ist bei niederer T. bis + 15° beständig. Sowohl in festem als flüss. Zustand, auch im Dunkeln, zersetzt es sich langsam in N und N_2O, wobei das Alkali der Glasgefässe mitwirkt. Wegen seiner explosiven Eigenschaften ist es mit Vorsicht zu behandeln (Lobry de Bruyn, B. **27**, 967).

Bei der Oxydation entsteht hauptsächlich N_2O, oft etwas NO, ferner HNO_2 und HNO_3. Nur Vanadinsäure liefert vorwiegend N (Knorre und Arndt, B. **33**, 30). — H_2O_2 entwickelt aus neutralen Lsgn. der Hydroxylaminsalze ein zu etwa gleichen Theilen aus N und O bestehendes Gas, aus alkal. Lsgn. fast reinen N, die Lsg. enthält HNO_3 (Tanatar, B. **32**, 1016).

NH_2OH oxydirt alkal. Emulsion oder ammoniakal. Lsg. von $Fe(OH)_2$ glatt zu $Fe(OH)_3$, indem es in NH_3 übergeht (Haber, B. **29**, 2444). Ueber andere Oxydationswirkungen vergl. Marino (Z. anorg. Ch. **20**, 452). Mit SO_2 liefert NH_2OH H_2SO_4. Tanatar (B. **32**, 241) sieht hierin einen Oxydationsprozess, Raschig (B. **20**, 587; A. **241**, 161; B. **32**, 394) einen Kondensationsprozess, der in erster Phase Sulfaminsäure,

$NH_2 . SO_3H$ liefert, die dann zu $(NH_4)_2SO_4$ hydrolysirt werden kann. Vergl. auch Tanatar (l. c.). — PCl_5 wirkt in der Kälte langsam, in der Wärme energischer ein unter Bildung von NH_4Cl (Tanatar).

Vermöge seiner zugleich sauren und basischen Eigenschaften gleicht NH_2OH sehr dem H_2O (Kohlschütter und Hofmann, A. **307,** 314). Wagner (Ж. **30,** 721) fasst es als H_2O_2 auf, dessen eines Hydroxyl durch NH_2 ersetzt ist. Haber (l. c.) schreibt die Formel des Hydroxylamins bei seinen Oxydationsreaktionen $H_3 : N : O$.

Ueber die physiologischen Wirkungen des Hydroxylamins vergl. Pasquali (Boll. Chim. Farm. **1894,** 19; Ap. Z. **1894,** 815).

Stickoxydul.

N_2O.

Ueber die technische Darstellung vergl. Thilo (Ch. Z. **18,** 532).

Dichte (Luft = 1) = 1,52951 (Rayleigh, Proc. R. Soc. **62,** 204); 1,5301 (Leduc, C. r. **125,** 571). Kritische T. 38,8°, kritischer Druck 77,5 Atm. (Villard, C. r. **118,** 1096). Druck bei 0°: 30,75; + 5°: 34,8; + 12°: 41,2: + 20°: 49,4 Atm. (Villard, A. ch. [7] **10,** 387).

S. — 102,3°, Sied. — 89,8° (Wasserstoffthermometer mit konstantem Volum), Ramsay und Shields (Ch. N. **67,** 190).

Durch H wird N_2O bei Gegenwart von Pd-Schwarz quantitativ reduzirt: $N_2O + H_2 = H_2O + N_2$ (Montemartini, R. A. L. [4] **7,** 219).

Ueber die Absorption von N_2O durch Salzlsgn. vergl. Gordon (O. **18,** 1), über seine Reaktionen mit Metallen und Metalloxyden Sabatier und Senderens (A. ch. [7] **7,** 348).

Stickoxydulhydrat $N_2O . 6H_2O$. Zur Darstellung wird flüss. N_2O im Einschlussrohr mit H_2O einige Zeit auf 0° erhalten; beim Oeffnen entweicht überschüss. N_2O, während sich das Hydrat nicht wahrnehmbar zersetzt. Die Bildung des Hydrates muss durch Einwerfen eines fertigen Kryst. oder eines festen Körpers angeregt werden. Mit Eis reagirt N_2O nicht.

Bildungswärme (bezogen auf 1 g H_2O) 139 cal., molekular 15 Cal.

Kreuzweise verwachsene, nach den Oktaederachsen orientirte Nadeln, seltener quadratische Täfelchen des regulären Systems. SG. 1,15 bei 0°. Zers. sich bei T.-Erhöhung unter konstantem Druck, beständig unterhalb 0°. Dissociationsspannung bei — 9° 3,6 Atm.; — 4,7° 5,8 Atm.; 0°: 9,7 Atm.; + 7,1°: 21,5 Atm.; + 10,7°: 34,7 Atm. Lösungskoeffizient in H_2O bei gew. Druck 1,3, bei 21 Atm. 1,05. Lösungswärme 57,5 Cal. (Villard, C. r. **118,** 646; A. ch. [7] **11,** 289).

Untersalpetrige Säure.

Hyponitrose.

$H_2N_2O_2 = HON : NOH$.

Darstellung. a) Reduktionsmethoden. Ausgangsmaterial ist $NaNO_2$, Reduktionsmittel in der Regel Natriumamalgam. Tanatar

(B. **26**, R. 763) und Jackson (Ch. N. **68**, 266) steigerten die Ausbeute durch Verwendung flüss. Amalgams. Divers (Proc. Chem. Soc. **1898/9**, Nr. 199, 223) erhielt 1/3 des Gewichtes an Nitrit als $Ag_2N_2O_2$.

Frisch gefälltes $Fe(OH)_2$ (Zorn, B. **15**, 1007, 1258), Fe-Feile beim Schmelzen (Mencke, Ch. N. **37**, 270) sind unwirksam (Divers und Haga, Ch. N. **49**, 45), ebenso nach Hantzsch und Kaufmann (A. **292**, 317) amalgamirtes Al (Wislicenus und Kaufmann, B. **28**, 1323). — Nach der von Hantzsch und Kaufmann verbesserten Zorn'schen Vorschrift erhält man das Ag-Salz in 6—7 % der theoretischen Ausbeute.

b) Oxydationsmethoden. Aus alkal. $NH_2 . OH$-Lsg. mit HgO oder CuO (Thum, M. **14**, 294) nach:

$$2 NH_2OH + 2 HgO = 2 Hg + 2 H_2O + H_2N_2O_2.$$

Ausbeute 5 % der Theorie (Hantzsch und Kaufmann, l. c.). Aus Kaliumoxyamidosulfonat mit konz. KOH:

$$2 HO . NH . SO_3K + 4 KOH = K_2O_2N_2 + 2 K_2SO_3 + 4 H_2O$$

(Divers und Haga, Soc. **55**, 760; A. **295**, 366; Proc. Chem. Soc. **1898/9**, Nr. **199**, 220; Ch. C. **1899**, I, 98). Benzsulfhydroxamsäure (erhalten aus Benzolsulfochlorid und NH_2OH) wird durch Alkali in Benzolsulfinsäure und untersalpetrigsaures Salz gespalten:

$$2 C_6H_5 . SO_2 . NH . OH + 2 KOH = 2 C_6H_5 . SO_2K + H_2N_2O_2 + 2 H_2O$$

(Piloty, B. **29**, 1560).

c) Andere Methoden. $H_2N_2O_2$ entsteht auch durch eine Art Kondensationsprozess aus $NH_2OH . H_2SO_4$ und $NaNO_2$ nach:

$$HO . NH_2 + O : NOH = HON : NOH + H_2O$$

(Wislicenus, B. **26**, 771; Thum, M. **14**, 294); aus $NH_2OH . H_2SO_4$ und KNO_2 (Dennstedt und Göhlich, Ch. Z. **21**, 876) bei Gegenwart von CaO oder $CaCO_3$ (Tanatar, Ж. [1] **25**, 342). Gegenwart von Alkalien oder gewissen anderen Basen beeinträchtigt die Reaktion (Tanatar, B. **27**, 187). — Dimethylnitrosooxyharnstoff zerfällt bei der Hydrolyse in Dimethylamin, CO_2 und $H_2N_2O_2$:

$$(CH_3)_2N . CO . N{<}^{NO}_{OH} + H_2O = (CH_3)_2NH + CO_2 + H_2N_2O_2$$

(Hantzsch, B. **30**, 2356).

Freie Hyponitrose wurde zuerst von Kaufmann in fester Form dargestellt (Hantzsch, B. **29**, 1394). Tanatar (B. **29**, 1039) hatte sie ungefähr zu gleicher Zeit aus dem Ag-Salz mit HCl in absolut ätherischer Lsg. in Form von hellgelben, öligen, bei — 19° noch nicht erstarrenden Tropfen erhalten. Hantzsch und Kaufmann (A. **292**, 317) erhielten nach derselben Methode bei völligem Ausschluss von H_2O und sauren Dämpfen weisse, zerfliessliche Blättchen, deren ausserordentliche Explosivität (schon beim Abwägen) eine Analyse nicht zuliess.

Freie $H_2N_2O_2$ bildet sich ferner direkt aus N_2O_3 und N_2H_4 in methylalkohol. Lsg. (Hantzsch, B. **30**, 2356), ferner aus N_2O_3 und Oxyharnstoff in CH_3OH, wobei intermediär vielleicht Nitrosooxyharnstoff entsteht (Hantzsch und Sauer, A. **299**, 67).

Eigenschaften. Aeusserst llösl. in H_2O, llösl. in Alkoh., ziemlich llösl. in Aether, $CHCl_3$, C_6H_6, schwer in Ligroïn.

$H_2N_2O_2$ ist selbst bei sehr grosser Verd. (1 Mol. in 3000 L.) nicht merklich in Ionen gespalten, erweist sich überhaupt als schwache zweibasische Säure von der Ordnung der H_2CO_3, indem sie wie diese Lackmuspapier noch röthet (die Wirkung verschwindet beim Trocknen), dagegen Methylorange nicht zu verändern vermag (Hantzsch und Kaufmann, Divers).

Die freie Säure zersetzt sich langsam in N_2O und H_2O, daneben entsteht, von einer Verunreinigung herrührend, spurenweise N_2O_3 (Divers). Das Vorkommen von NH_3 unter den Zersetzungsprodukten beruht nicht auf einer Reaktion: $3\,N_2O_2H_2 = 2\,N_2O_3 + 2\,NH_3$, sondern auf einer von der Bereitung aus $Ag_2N_2O_2$ her (Waschen mit NH_3) anhaftenden Verunreinigung (Hantzsch und Sauer).

Die wäss. Lsg. zersetzt sich bei längerem Stehen bei 25° ziemlich rasch, hält sich aber bei 0° einige Zeit (Hantzsch und Kaufmann). Gegen Alkalien und Säuren beim Kochen ziemlich beständig, wird sie durch HNO_2 rasch zersetzt, durch $KMnO_4$ glatt zu HNO_3 oxydirt (Thum, l. c.). Nach Kirschner (Z. anorg. Ch. **16,** 424) nimmt sie dagegen nur 1 At. O auf, während Br zu HNO_3 oxydirt, J-Lsg. gar nicht einwirkt. — Macht aus KJ-Lsg. erst nach längerer Zeit J frei und verhindert die Blaufärbung von ZnJ_2-Stärke durch HNO_2 nicht (Thum). Zersetzt Ag_2CO_3, Ag_2SO_4, $AgNO_3$ und AgCl, nicht aber AgJ. — Die Bestimmung geschieht gravimetrisch (als $Ag_2N_2O_2$) oder volumetrisch mit $KMnO_4$ nach Thum (Oxydation zu HNO_3). Die von Hantzsch und Sauer und Kirschner veränderte Methode liefert falsche Werthe (Divers, Proc. Chem. Soc. **1898/9,** Nr. 199, 223).

Ueber die Reduktion zu N_2H_4 vergl. v. Brackel (B. **33,** 2115).

MG. wurde von Hantzsch und Kaufmann in 1/6 n. wäss. Lsg. kryoskopisch zu 59 gefunden, entsprechend der Formel $N_2O_2H_2$.

Konstitution wahrscheinlich HO . N : N . OH. Enthält eine Diazogruppe (Divers, Soc. **75,** 95). Aus dem Zerfall der Säure in N_2O und H_2O geht hervor, dass die beiden N-Atome sehr fest an einander gebunden sind (Angeli, R. A. L. [5] **10,** II, 158). — Ueber die von Hantzsch vermuthete Stereomerie mit Nitramid s. d. — Die Salze der $H_2N_2O_2$ sind bei den betr. Metallen besprochen.

Nitramid.

$NH_2 . NO_2$.

Darstellung. Aus imidosulfonsaurem Kalium, in konz. H_2SO_4 gelöst, mit HNO_3 oder $C_2H_5 . NO_3$; Ausbeute sehr gering. Am besten durch Zerlegung von nitrocarbaminsaurem Kalium mit H_2SO_4:

$$NO_2NK . COOK + H_2SO_4 = NO_2 . NH_2 + K_2SO_4 + CO_2.$$

Das gebildete $NO_2 . NH_2$ wird nach Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ oder Na_2SO_4 mit Ae. ausgezogen (Thiele und Lachman, A. **288,** 297).

Eigenschaften. Kryst. aus Ligroïn in glänzenden, weissen, weichen Blättern; sllösl. in H_2O, Alkoh., Ae., Aceton, schwieriger in

Benzol, fast ganz unlösl. in Ligroïn. S. 72—75° unter fast momentaner Zersetzung, Feuchtigkeit drückt den S. stark herab. — Leitfähigkeit $\mu_{32} = 1,95$ (im Mittel), $\mu_{64} = 1,69$ (Hantzsch und Kaufmann, A. **292,** 317). Baur (A. **296,** 95) fand wesentlich geringere Werthe. — Bei gewöhnlicher T. etwas flüchtig, verpufft es schwach beim raschen Erh. Beim Aufbewahren zersetzt es sich allmählich, hält sich aber in offenem Schälchen über H_2SO_4 oder dergl. monatelang. Gibt mit konz. H_2SO_4 unter Entweichen von viel N_2O die Nitraminreaktion (Vorsicht, da es leicht verpufft!); sehr empfindlich gegen Alkalien, wird es durch starke NaOH unter Feuererscheinung, in wäss. Lsg. von Alkalien, NH_3, Karbonaten, Borax, selbst von Natriumacetat augenblicklich in N_2O und H_2O zersetzt. Alkalisalze sind daher, trotzdem das Nitramid stark sauer reagirt, nur wenige Sekunden existenzfähig. Dagegen erhält man mit $Hg(NO_3)_2$ bei 0° in wäss. Lsg. eine Hg-Verbindung, $HgN.NO_2$, Nitramidquecksilber, als schleimigen, bereits beim Filtr. und Trocknen sich zers. Niederschlag; nicht besonders beständig, verpufft es beim gelinden Erh., auch bei schwacher Reibung und verwandelt sich, wie beim Erw. mit H_2O, in rothes HgO. Sehr schwer lösl. in HNO_3, llösl. in HCl.

Bei der Reduktion geht es, wiewohl nicht sehr glatt, in Hydrazin über (Thiele und Lachman, l. c.).

Konstitution: $H_2N.NO_2$ oder $HN{=}N{\genfrac{}{}{0pt}{}{=O}{-H}}$ (Thiele und Lachman); $H.N{-}N{-}OH$ mit O-Brücke zwischen beiden N (Hantzsch, A. **292,** 340). NO_2NH_2 wäre dann strukturisomer mit der untersalpetrigen Säure. Auch Stereoisomerie kann angenommen werden:

HO . N ‖ HO . N	HO . N ‖ N . OH
Syndiazohydrat, Nitramid	Antidiazohydrat, Untersalpetrige Säure.

(Hantzsch, l. c.). Dagegen Thiele (A. **296,** 100). Siehe auch Hantzsch (A. **296,** 111).

Nitrohydroxylaminsäure.

Nitrohydroxylamin. $H_2N_2O_3$.

Nur in Form von Salzen bekannt.

Darstellung. Beim Vermischen einer vom ausgeschiedenen NaCl befreiten alkoh. Lsg. von 2 At. Na (oder der entsprechenden Menge KOH oder NaOH) und 1 Mol. $NH_2OH.HCl$ mit 1 Mol. Aethylnitrat fällt nach einiger Zeit das Na-Salz des Nitrohydroxylamins in Form eines weissen Niederschlages aus, wahrscheinlich nach:

$$NO_2.OC_2H_5 + NH_2OH = H_2N_2O_3 + C_2H_5.OH.$$

Eigenschaften. Sehr llösl. in H_2O, liefert mit $AgNO_3$ einen sehr unbeständigen gelben Niederschlag, explodirt bald nach der Dar-

stellung und wird durch Säuren unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt.

Spaltungsreaktionen: $H_2N_2O_3 = 2NO + H_2O$ oder $HNO_2 + NOH$ oder $HNO_2 + NO + H$. $H_2N_2O_3 + H_2O = NH_2OH + HNO_2 + O$. $2H_2N_2O_3 = 2HNO_2 + (NOH)_2$ oder $2HNO_2 + N_2O + H_2O$ (Angeli und Angelico, R. A. L. [5] **10,** I, 249).

Konstitution

$$N\begin{cases}-NO_2\\-ONa\\-Na\end{cases} \quad \text{oder} \quad O\begin{cases}N-ONa\\|\\N-ONa\end{cases}$$

(Angeli, Ch. Z. **20,** 176; R. A. L. [5] **5,** 120; B. **29,** 1884) oder $O = N \equiv N(ONa)_2$, wobei die freie Säure als das Nitrosamin eines hypothetischen Hydrates der untersalpetrigen Säure $HN(OH)_2$ zu betrachten wäre. Die früher aufgestellte Formel HO . N . N . OH (mit O-Brücke zwischen den beiden N) liesse,

in Analogie zur untersalpetrigen Säure, eine grössere Beständigkeit erwarten (Angeli, G. **27,** II, 357). — $NOH = HNO_2$ (analog der Hyponitrose), da sie als Oxydationsprodukt derselben und als Reduktionsprodukt der salpetrigen Säure $(HNO_2)_2$ erscheint. Die Spaltung in HNO_2 und den Rest HNO stimmt hiermit überein (Angeli, R. A. L. [5] **10,** II, 158).

Stickoxyd.

NO.

Zur Darstellung empfiehlt Emich (M. **13,** 73) die Einwirkung von konz. H_2SO_4 mit 2% $NaNO_2$ auf Hg. — Aus $Co(NO_3)_2$ und KCNS entsteht, entgegen der Behauptung von Johnstone, kein NO (Chikashigé, Ch. N. **71,** 16).

Eigenschaften. Kritische T. —93,5°, kritischer Druck 71,2 Atm. Sied. —153,6°; Erstarr. —167°, Druck hierbei 138 mm Hg. Farblose Flüss. (Olszewsky, P. Mg. [5] **39,** 188). — S. —150,0°; Sied. —142,4° bei 757,2 mm; bestimmt durch ein an 3 Punkten mit dem H-Thermometer verglichenes Thermoelement (Ladenburg und Krügel, B. **32,** 1818).

Die Zersetzung durch Hitze gelingt vollständig erst nahe beim S. des Pt (Emich, M. **13,** 78). Bei 700° zerfallen 0,5%, bei 900° 3—4%, bei 1200° 35—62% (Emich, M. **13,** 615).

Mit O vereinigt sich NO auch bei völliger Abwesenheit von H_2O (Emich, M. **13,** 86), dagegen nicht mehr bei —120° (Pictet, Ch. Z. **19,** 425).

Festes KOH wirkt ein nach: $4NO + 2KOH = N_2O + 2KNO_2 + H_2O$ und: $3NO + 2KOH = N + 2KNO_2 + H_2O$ (Emich, M. **13,** 90). — Ueber die Reduktion von NO durch Fe und Zn vergl. Sabatier und Senderens (C. r. **120,** 1158, 1212), über Einwirkung auf Metalle und Metalloxyde Sabatier und Senderens (C. r. **114,** 1429, 1476; A. ch. [7] **7,** 348) und Emich (M. **15,** 375), über sein Verhalten zu Metallhaloidsalzen Thomas (A. ch. [7] **13,** 145), zu

PbO_2, MnO_2 und Permanganaten, zu Chloraten, Perchloraten, Jodaten, Perjodaten und Chromaten Auden und Fowler (Ch. N. **72**, 163).

Konstitution. Olszewsky (l. c.) konnte selbst bei — 147° kein Anzeichen von Polymerisation wahrnehmen.

Stickstofftrioxyd.

N_2O_3.

N_2O_3 bildet sich leicht unter — 21° (bei gewöhnlichem Druck) aus NO_2 und NO und stellt eine rein indigoblaue Flüss. dar; beständig bei obiger T., zersetzt es sich beim Steigen derselben auch unter Druck; der Dampf besteht aus $NO_2 + NO$, zeigt aber die gleichen Eigenschaften wie N_2O_3 (Lunge und Porschnew, Z. anorg. Ch. **7**, 209). Vergl. auch Ramsay (Ch. N. **70**, 187).

Ueber die Reaktion $N_2O_3 = NO + NO_2$ siehe Dixon und Peterkin (Soc. **75**, 613).

Salpetrige Säure.

HNO_2.

HNO_2 ist nach Marchlewski (Z. anorg. Ch. **5**, 88) in wässeriger Lsg. existenzfähig, da eine bei Luftabschluss bereitete Lsg. von N_2O_3 in H_2O den Strom leitet, zerfällt aber bei längerem Stehen, wahrscheinlich nach $3HNO_2 = 2NO + HNO_3 + H_2O$ (Montemartini, R. A. L. [5] **6**, 263). — Ueber die Einwirkung von HNO_2 auf HJ vergl. Eckstädt (Z. anorg. Ch. **29**, 5). — Mit Sulfiten liefert es ²/₃n. Hydroximidosulfat:

$$HO.NO + (KSO_2)SO_3K = HO.N:(SO_3K)_2$$

und $$3HONO + 2K_2SO_3 = 2KNO_2 + H_2O + HO.N:(SO_3K)_2$$

(Divers und Haga, Proc. Ch. Soc. **16**, 70). — Scheint nur in Ausnahmefällen, insbesondere bei niederen T. in der dimolekularen Form $(HNO_2)_2$ aufzutreten, als deren partielles Reduktionsprodukt die Nitrohydroxylaminsäure aufzufassen wäre (Angeli, R. A. L. [5] **10**, II, 158).

Nitrite geben, mit etwas Naphtionsäure (0,02—0,03 g) und 2 bis 3 Tropfen konz. HCl geschüttelt, beim Ueberschichten mit NH_3 einen rosafarbenen Ring (Riegler, Fr. **35**, 677; **36**, 377).

Stickstofftetroxyd.

N_2O_4 bei niederer, NO_2 in höherer T.

Eigenschaften. Molekularwärme:

	c_p	c_v	$\frac{c_p}{c_v}$
N_2O_4	14,85	12,85	1,155
NO_2	8,33	6,43	1,31

(Schreber, O. **24,** 651). — Dissociationswärme berechnet — 106 cal. (Vaubel, J. pr. [2] **55,** 542).

Die Dissociation von N_2O_4 für sich hat Schreber (O. **24,** 651), die Dissociation in Lösungsmitteln Cundall (Ch. N. **72,** 56) studirt. — N_2O_4 bewirkt als Lösungsmittel keine elektrolytische Dissociation; vermag anorganische Salze nicht zu lösen, greift sie meist überhaupt nicht an (Frankland und Farmer, Proc. Ch. Soc. **17,** 201); vergl. auch Bruni und Berti (R. A. L. [5] **9,** I, 321; G. **30,** II, 151).

NO_2 bildet mit Cu, Fe, Ni und Co Additionsprodukte, sogenannte „Nitrometalle" (métaux nitrés), z. B. Cu_2NO_2, Co_2NO_2 und Ni_4NO_2, die leicht wieder in NO_2 und Metall zerfallen und dem Ni- und Fe-Karbonyl analog sind (Sabatier und Senderens, A. ch. [7] **7,** 348; Ch. C. **1896,** I, 792). — Ueber sein Verhalten zu Metallhaloidsalzen vergl. Thomas (A. ch. [7] **13,** 145).

Salpetersäure.

HNO_3.

Bildung. Beim Verbrennen von H, C und anderen Elementen an der Luft, vergl. Berthelot (C. r. **130,** 1345, 1430, 1662; A. ch. [7] **21,** 145).

Eigenschaften. SG. bei 4° 1,54212; bei 14,2° 1,52234; bei 24,2° 1,50394, bezogen auf H_2O von 4° (Veley und Manley, Proc. R. Soc. **62,** 223). SG. (18,5°, H_2O von 4°) 1,51278. — Molekularrefraktion $\mathfrak{M}_{Na} = 10,003$, Molekulardispersion $\mathfrak{M}_\alpha - \mathfrak{M}_\gamma = 0,338$ (Brühl, O. **22,** 373.

Salpetersäure und Wasser. Mit 1 Mol. H_2O entwickeln 10,5 Mol. HNO_3 + 4,56 Cal., 2 Mol. HNO_3 + 4,06 Cal., 1 Mol. HNO_3 3,34 Cal. (Berthelot, A. ch. [7] **14,** 207). — Verdünnungswärme (von 2 auf 8 L.) berechnet 38, gefunden 74 Cal. (Petersen, O. **11,** 174).

Hydrate. S.: Monohydrat — 36,8°; Trihydrat — 18,2° (Pickering, Ch. N. **66,** 279). — Nach Veley (B. **28,** 928) deutet das Verhalten 33%iger HNO_3 auf die Existenz eines Hydrates $HNO_3 + 7H_2O$ hin. — Die Kurve der SG. von HNO_3-Lsgn. zeigt Knickpunkte bei den Hydraten mit 14, 7, 4, 3, 1,5 und 1 H_2O; die Kurve der Brechungsindizes bei 14, 7 und 1,5 H_2O, wenn man den Einfluss des SG. eliminirt (Veley und Manley, Proc. R. Soc. **69,** 86).

Verdünnte Salpetersäure. Leitfähigkeit von Normal-HNO_3 (SG. 1,0324) bei 18°, bezogen auf Hg von 4°: $k = 278,5 \cdot 10^{-7}$ (Loomis, P. A. [2] **60,** 547). — Ueber die Leitfähigkeit von HNO_3-Lsgn. vergl. Veley und Manley (Proc. R. Soc. **62,** 223).

Rauchende Salpetersäure wird aus HNO_3 und mit Formaldehyd getränktem Kieselguhr (Formalith) dargestellt (Vanino, B. **32,** 1392).

Als Grenze für die Existenzfähigkeit von N_2O_4 in wäss. HNO_3

gibt Montemartini (R. A. L. **1892**, I, 63) einen Gehalt von 30 % HNO_3 an; nach Liljensztern und Marchlewski (Z. anorg. Ch. **5**, 288) ist eine solche Feststellung nicht möglich, da mit 3 typischen Gleichgewichtszuständen gerechnet werden muss, zwischen denen eine Menge von Zwischenstadien anzunehmen ist.

Ueber die katalytische Wirkung der HNO_2 bei den Oxydationsreaktionen der HNO_3 vergl. Ihle (O. **19**, 577).

Chemisches Verhalten. Bei der Elektrolyse von 14,67%iger HNO_3 beginnt die NH_3-Bildung bei einer Stromdichte D_1 cm^2 = 0,00159 Amp. und nimmt mit steigender Stromdichte zu. In einer 85,37%igen Säure muss die Stromdichte mindestens 8,6 Amp. betragen (Ihle, O. **19**, 572).

Im Gegensatze zu H_2SO_4 ist HNO_3 gegen H auch bei 100° beständig, während sie für sich erh. bei dieser T., ebenso wie im Lichte bei gew. T., O entwickelt (Berthelot, C. r. **127**, 27). Die Zersetzung erfolgt zum Theil nach: $2HNO_3 = 2NO_2 + O + H_2O$ (Berthelot, C. r. **127**, 83). — Ueber die Einwirkung von naszirendem H und O auf HNO_3 siehe Hall (Am. **14**, 564). — HJ reagirt nach:

$$NO_3' + 2H' + 2J' = NO_2' + H_2O + 2J \text{ oder:}$$
$$N(OH)_5 + 2HJ = N(OH)_3 + 2H_2O + J_2.$$

Die Reaktion wird durch Harnstoff bis zu einer gewissen Grenze verlangsamt. Weiteres Eckstädt (Z. anorg. Ch. **29**, 51). — Ueber das chemische Gleichgewicht bei der Reduktion von HNO_3 durch NO vergl. Ssaposhnikow (Ж. **33**, 506).

Nach van Bijlert (O. **31**, 103) wirken nur die nicht dissociirten Mol. auf Metalle oxydirend; in verd. HNO_3, deren Mol. sämmtlich dissociirt sind, wird durch Metalle von grosser Oxydationswärme H verdrängt, so dass nur dessen Reduktionswirkung zur Geltung kommt. Zn wandelt etwa doppelt so viel HNO_3 (in $^1/_{10}$ n. Lsg.) in NH_3 um, als die Gleichung $4Zn + 10HNO_3 = 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$ verlangt, wahrscheinlich infolge intermediärer Bildung von HNO_2. Ueber Einwirkung von Metallen auf HNO_3 vergl. weiters Freer und Higley (Am. **15**, 71; **21**, 377), Higley (Am. **17**, 18), Higley und Davis (Am. **18**, 587). — Eisenkupferpaar reduzirt quantitativ zu NH_3 (Ulsch, Fr. **31**, 392). — Ueber die Einwirkung von konz. HNO_3 + konz. H_2SO_4 auf Metallpaare siehe Burch und Dodgson (Ch. N. **69**, 225).

Ueber Farbenreaktionen mit aromatischen Körpern vergl. Woodruff (Am. Soc. **19**, 156).

Stickstoff und Chlor.

Chlorstickstoff.

NCl_3.

Darstellung. Aus NH_4Cl und NaOCl in wäss. Lsg. und Aufnehmen des gebildeten NCl_3 in Benzol:

$$2NH_3 . HCl + 7NaOCl = NCl_3 + 6NaCl + NaNO_3 + 4H_2O$$

(Hentschel, B. **30**, 1434, 1792). Aus NH_4Cl und Chlorkalk bei

Gegenwart von HCl (Hentschel, B. **30**, 2642). — Ueber die Einwirkung von Cl auf NH_3 vergl. auch Noyes und Lyon (Am. Soc. **23**, 460). — Ueber die Darstellung durch Elektrolyse siehe Hofer (Ch. Z. **20**, 478).

Eigenschaften. Sogar ziemlich konz. Lsgn. (in H_2O, C_6H_6, CS_2, $CHCl_3$, CCl_4, Ae.) lassen sich lange unzersetzt aufbewahren und sind viel weniger gefährlich als NCl_3 in Substanz. Sie sind schwefelgelb gefärbt und stark lichtbrechend (Hentschel, B. **30**, 1434). Beim Arbeiten mit NCl_3-Lsgn. ist, ihrer die Schleimhäute angreifenden Dämpfe wegen, Vorsicht geboten (Hentschel, B. **32**, 1878).

Die Reaktion $NH_3 + 3\,HOCl = NCl_3 + 3\,H_2O$ (Balard) ist umkehrbar; demgemäss zersetzt sich NCl_3 mit H_2O bei Gegenwart von HCl, weil diese die gebildete HOCl zerstört, nicht aber von H_2SO_4. — Explodirt bei der Berührung mit festem J, oxydirt wäss. J-Lsg. zu HJO_3, macht aus KJ J frei, verhält sich überhaupt wie ein Amid der HOCl (siehe auch bei Jodstickstoff) (Seliwanow, B. **27**, 1012).

Nitrosylchlorid.

NOCl.

S. — 65° (van Heteren, Z. anorg. Ch. **22**, 277). — Bis 700° ist NOCl sehr beständig; erst bei höherer T. zeigt das Abnehmen der Dampfdichte beginnende Dissociation an (Sudborough und Miller, Ch. N. **62**, 307).

NOCl mischt sich mit flüss. Cl in allen Verhältnissen, doch konnte eine kryst. Verbindung $NOCl_3$ bei — 80° nicht erhalten werden (van Heteren, l. c.).

Ueber Additionsprodukte mit Metallsalzen siehe bei diesen.

Stickstoff und Jod.

Triazojodid.

N_3J.

Bildet sich aus N_3Ag und J; ist äusserst unbeständig und explosiv, gleicht sonst dem CNJ. Schwach gelblich, in reinem Zustand vielleicht farblos, lösl. in H_2O und den meisten organischen Solventien. Alkalien zersetzen in N-Metall und Hypojodit, $AgNO_3$ reagirt nach:

$$N_3J + 2\,AgNO_3 + H_2O = N_3Ag + AgOJ + 2\,HNO_3;$$
$$3\,AgOJ = 2\,AgJ + AgJO_3$$

(Hantzsch, B. **33**, 522).

Jodstickstoffe.

$N_2H_3J_3$; NHJ_2; NJ_3; NH_3J_2.

Ob bei den bisher bekannten Darstellungsmethoden ein und derselbe Jodstickstoff entsteht, ist noch unsicher (vergl. dagegen Chattaway und Orton, Am. **24**, 342). Nach Seliwanow (B. **27**, 1012)

bildet sich bei der Einwirkung von J auf verd. NH_3 zunächst HOJ (neben NH_4J), weiterhin successive die verschiedenen Jodstickstoffe $NH_3 . NJ_3$, NHJ_2 und NJ_3. Da diese Prozesse umkehrbar sind, entsteht bei starker Verd. überhaupt kein Jodstickstoff.

$N_2H_3J_3$ $= NH_3 : NJ_3$ oder $NH_2J : NHJ_2$ (Chattaway, Orton, Stevens, Proc. Ch. Soc. **15,** 17). Entsteht als glänzende, wahrscheinlich orthorhombische, im auffallenden Licht kupferfarbene, im durchgehenden rothe Nadeln vom SG. 3,5 sowohl aus NH_3 und KOJ als auch aus NH_3 und JCl; amorph aus dem Reaktionsprodukt von 300 ccm HCl (SG. 1,15), 28 ccm HNO_3 (SG. 1,41) und 100 g J bei 40^0 mit NH_3 bei 0^0.

Chemisches Verhalten. Trockener $N_2H_3J_3$ zerfällt im Lichte heftig in N, J und NH_4J. Dieselben Produkte entstehen beim Explodiren durch Schlag oder Hitze (Chattaway und Orton, Am. **24,** 156). In reinem Zustande neutral gegen Lackmus; gibt an $CHCl_3$ kein J ab. Geht durch Reduktion in HJ und NH_3 über, wobei doppelt so viel Reduktionsmittel verbraucht wird, als dem gebildeten HJ entspricht. J in $N_2H_3J_3$ verhält sich also wie das Cl in Hypochloriten (Chattaway und Stevens, Am. **23,** 369). Mit wäss. NH_3 erfolgt Hydrolyse:

$$N_2H_3J_3 + 3H_2O = 2NH_3 + 3HJO;$$
$$3HJO + 3NH_3 = 3NH_4JO = NH_4JO_3 + 2NH_4J.$$

KOH liefert neben NH_3 Jodid und Jodat; H_2O_2 in alkal. Lsg. wirkt ähnlich, oxydirt aber den auftretenden HJ grösstentheils zu J. Verd. Säuren hydrolysiren gleichfalls, die Art der Säure bestimmt das Endprodukt; so liefert HCl JCl, HJ J, HCN JNC. Reduktionsmittel verwandeln in NH_3 und HJ:

$$N_2H_3J_3 + 3Na_2SO_3 + 3H_2O = 2NH_4J + HJ + 3Na_2SO_4$$

(Chattaway, Am. **24,** 138). Jodstickstoff enthält also weder J noch HJ in loser, molekularer Bindung, vielmehr ist jedes J-Atom monovalent und direkt an N gebunden.

Norris und Franklin (Am. **21,** 499) leiten aus der Einwirkung des Jodstickstoffs auf aliphatische Amine die Formel **NHJ_2** ab. — Szuhay (B. **26,** 1933) erhielt aus feuchtem Ag_2O (auch ammoniakalischer Ag-Lsg.) und J **$NAgJ_2$**, ein dem AgN_3 analoges Silbersalz des NHJ_2, als schwarzen, äusserst explosiven, unter H_2O in N, AgJ und J zerfallenden Körper, schreibt demnach die Bildungsgleichung des Jodstickstoffs: $3NH_3 + 4J = 2NH_4J + NHJ_2$.

Aus flüss. NH_3 und J erhielt Hugot (C. r. **130,** 505; A. ch. [7] **21,** 5) die folgenden Verbindungen:

$NJ_3 . 3NH_3$ nach: $16NH_3 + 6J = 3(NH_4J . 3NH_3) + NJ_3 . 3NH_3$; grüne Krystalle, bei $+ 10^0$ ziemlich beständig; zersetzt sich allmählich bei $+ 18^0$.

$NJ_3 + 2NH_3$. Aus dem Vorigen durch NH_3-Verlust bei 30^0 im Vakuum; weiterhin entsteht **$NJ_3 + NH_3$**, feine, violette Nadeln; zersetzt sich ruhig beim Erh. im Vakuum auf 50^0, bei höherer T. erfolgt heftige Explosion.

Ruff (B. **33,** 3025) erhielt ausserdem bei -60^0 **$NJ_3 + 12NH_3$**

in grünlich schillernden, braunrothen Blättchen. Natriumamid, in flüss. NH_3 gel., reagirt mit J nach:

$$3 NaNH_2 + 4 J = Na_2 : N : J_3 + NaJ + 2 NH_3;$$
$$Na_2 : N : J_3 + 2 J + NH_3 = NJ_3 : NH_3 + 2 NaJ.$$

Die verschiedenen Jodstickstoffe sind als Amide der unterjodigen Säure zu betrachten, wofür die Bildung aus HOJ und NH_3, sowie die Hydrolyse spricht: $NH_3 \equiv NJ_3$, **Sesquijodylamid**; NHJ_2, **Dijodylamid**; NJ_3, **Trijodylamid** (Seliwanow, l. c. Vergl. auch Chattaway und Orton, Proc. Ch. Soc. **15**, 20).

Ueber einen flüss., nicht explosiblen Jodstickstoff $\mathbf{NH_3J_2}$ (Seamon, Ch. N. **44**, 188) vergl. Mallet, Proc. Ch. Soc. **1896/7**, Nr. **175**, 55).

Stickstoff und Schwefel.

Schwefelstickstoff N_4S_4.

Darstellung durch Einleiten von trockenem NH_3 in benzolische CS_2-Lsg. — Aus Benzaldehyd kryst. N_4S_4 in ausserordentlich explosiven, orangerothen Nadeln vom S. 178° (Schenck, A. **290**, 171).

Ueber die Explosion des N_4S_4 vergl. Hoitsema (O. **21**, 137).

MG. entspricht N_4S_4, und zwar auf kryoskopischem (Schenck) und ebullioskopischem Wege bestimmt (Clever und Muthmann, B. **29**, 340; Andreocci, Z. anorg. Ch. **14**, 246).

Konstitution wahrscheinlich



(Schenck, l. c.).

Chlorschwefelstickstoff $N_4S_4Cl_4$. Entsteht aus N_4S_4 (in CCl_4 suspendirt) durch Addition von Cl. Gelbe Kryst.; kann aus trockenem, heissem Benzol umkryst. werden, CCl_4 wirkt in der Hitze theilweise zersetzend.

MG. entspricht $N_4S_4Cl_4$. Zerfällt beim Erw. in das rothe Chlorid und andere Verbindungen. Wasser zersetzt nach:

$$N_4S_4Cl_4 + 8 H_2O = 4 NH_4Cl + 4 SO_2;$$

vermeidet man T.-Erhöhung durch Zusatz von viel H_2O, so erhält man etwas N_4S_4 und SO_2. NH_3 verwandelt in der Kälte in N_4S_4; CH_3OH, C_2H_5OH (absolut), sowie Phenol wirken gleichfalls zersetzend.

Beim Einleiten von scharf getrocknetem HCl in benzolische N_4S_4-Lsg. fällt ein hellgelber, gegen Feuchtigkeit weniger als $N_4S_4Cl_4$ empfindlicher Niederschlag, der durch kaltes H_2O langsam, durch lauwarmes sofort zersetzt wird (Andreocci, l. c.).

Thiotrithiazylchlorid N_3S_4Cl, beim Erw. von N_4S_4 mit in $CHCl_3$ gel. S_2Cl_2; goldgelbe, wenig lösl. Täfelchen, die beim Kochen mit C_2H_5OH und einigen Tropfen KOH eine intensiv violettrothe Färbung

geben und von NH_3 unter äusserst heftiger Reaktion in N_4S_4, $(NH_4)_2S$ und NH_4Cl zersetzt werden.

Bromschwefelstickstoff $N_4S_4Br_4$, bronzefarbene Prismen, aus N_4S_4 (in CS_2 gel.) und Br. In fast allen Lösungsmitteln unlösl.; wird durch H_2O zersetzt, durch HNO_3 unter Feuererscheinung oxydirt; gibt an der Luft Bromschwefel ab unter Bildung von gelbem, amorphem $\mathbf{N_4S_5Br_2}$. Aus N_4S_4 und Br-Dampf in der Kälte entsteht $N_4S_4Br_6$, granatrothe Kryst., die an der Luft ebenfalls in $N_4S_5Br_2$ übergehen (Clever und Muthmann, l. c.).

Thiotrithiazylbromid N_3S_4Br. Aus N_4S_4 und Bromschwefel oder N_3S_4Cl und Br. Goldgelbe Kryställchen; verpufft beim Erh., zersetzt sich beim Kochen mit H_2O in S, SO_2 und NH_4Br, mit verd. KOH in NH_3, KBr und $K_2S_2O_3$. Aehnlich das **Jodid** und das **Rhodanid** (Muthmann und Seitter, B. **30**, 627).

Aus N_4S_4 und NO_2 (in CS_2-Lsg.) entsteht $\mathbf{NSO_4}$, farblose, sehr zersetzliche Blättchen. H_2O wirkt nach $NSO_4 + H_2O = NO + H_2SO_4$. Aus $N_4S_4Br_4$ und NO_2 entsteht eine kanariengelbe, ziemlich luftbeständige Verbindung **NSO** oder $N_5S_6O_4$, die sich schon bei Handwärme unter Lichterscheinung zersetzt. $N_4S_5Br_2$ und NO_2 geben $\mathbf{N_4S_3O_6}$, gelbe Nadeln, die sich bei Wasserbad-T. zersetzen (Clever und Muthmann, l. c.).

Ueber einige organische Derivate des N_4S_4 vergl. Schenck (l. c.).

Thiotrithiazylnitrat $N_3S_4 . NO_3$. Bildet sich beim Auflösen von N_3S_4Cl in ganz konz. HNO_3 und Eindampfen im Vakuum; grosse, gelbe, äusserst explosive Prismen, deren wäss. Lsg. sich bald zersetzt. In anderen Lösungsmitteln ist es unlösl.

Konstitution vielleicht

$$S_2 \left\langle \begin{matrix} N - S \\ N - S \end{matrix} \right\rangle N - Cl$$

(Muthmann und Seitter, B. **30**, 627).

Schwefelstickstoff N_2S_5.

Stickstoffpentasulfid.

Darstellung. N_2S_5 bildet sich bei 2stündigem Erh. von 2 g N_4S_4 und 30 g CS_2 im Rohr auf 100°. Reiner aus 30 g N_4S_4 und 500 g CS_2 durch 2stündiges Erh. bei 5 Atm. Als Nebenprodukt entsteht ein Körper der Zusammensetzung CNS, wahrscheinlich ein Polyrhodan:

$$N_4S_4 + 2CS_2 = N_2S_5 + S + 2CNS.$$

Ferner aus CCl_4 und N_4S_4 bei 125°, aus N_3S_4Cl (in CH_3OH suspendirt) und Zinkstaub, überhaupt bei langsamer Zersetzung von N_4S_4.

Eigenschaften. Blutrothe Flüss., SG. bei 18° 1,901, erstarrt in Kältemischung zu einer J-ähnlichen Masse vom S. 10—11°. Flüchtig unter theilweiser Zersetzung. Geruch intensiv jodähnlich, Geschmack brennend. Unlösl. in H_2O, lösl. in den meisten organischen Solventien

und in diesen Lsgn. bei Lichtabschluss ziemlich beständig. Das Absorptionsspektrum zeigt ein breites Band von der D-Linie bis zum Blau. In reinem Zustand zersetzt sich N_2S_5 sehr bald in N_4S_4 und S. H_2O und KOH zersetzen in NH_3 und S; alkoh. KOH färbt intensiv violettroth (empfindliche Reaktion; charakteristisches Absorptionsspektrum). Alkoh. Alkalisulfide liefern NH_3 und Polysulfide, H_2S färbt die alkoh. Lsg. tiefgelb nach: $N_2S_5 + 4H_2S = (NH_4)_2S_5 + 4S$ (Muthmann und Clever, Z. anorg. Ch. **13**, 200).

Schwefelstickstoffsäuren.

Einw. von SO_2 auf NH_3 liefert Produkte von der Zusammensetzung $\mathbf{NH_3SO_2}$ (gelb) und $(\mathbf{NH_3})_2\mathbf{SO_2}$ (roth). Ersteres zersetzt sich beim Kochen mit CS_2 in NH_3 und $(\mathbf{NH_3})_4(\mathbf{SO_2})_3$ (dunkelroth, deutlich krystallinisch; äusserst hygroskopisch). Schwefelstickstoff entsteht hierbei nicht (Schumann, Z. anorg. Ch. **23**, 43); vergl. auch Divers (Proc. Ch. Soc. **16**, 104).

Amidosulfonsäure.

$NH_2 . SO_3H$.

Darstellung. Man sulfonirt $NaNO_2$, hydrolysirt das Produkt, neutralisirt die Lsg., lässt Na_2SO_4 auskryst. und fällt die Amidosulfonsäure durch konz. H_2SO_4. Ausbeute mindestens $^3/_4$ vom Gewicht des Nitrits (Divers und Haga, Ch. N. **74**, 277).

Eigenschaften. S. 205°. Erstarrt beim Erkalten wieder zu einer durchsichtigen, glasigen Masse, wahrscheinlich gleiche Mol. $(NH_4)_2S_2O_7$ und Ammoniumpyroimidosulfonat, nebst 7—10 % unveränderter Säure. Das neben NH_3 auftretende H_2O bewirkt die Hydrolyse (Divers und Haga, l. c.).

Starke, einbasische Säure $O_2S \begin{matrix} -NH_2 \\ -OH \end{matrix}$, weit stärker als H_2SO_3 (Sakurai, Ch. N. **74**, 277). — Liefert mit HgO oder $Hg(NO_3)_2$ eine in verd. HNO_3 unlösl. Verbindung, vielleicht $(H_2NSO_3HgO)_2Hg . 2H_2O$, wahrscheinlicher $Hg_3N_2(SO_3H)_2(OH)_2 . 2H_2O$. — Verhindert die Fällung von Ag_2O durch KOH; bei Anwesenheit geringerer Mengen $NH_2 . SO_3H$ fällt aus mässig konz. Lsgn. eine hellockergelbe, kolloidale Substanz, vielleicht $AgHNSO_3K$. — Wasserfreie Salze werden durch Erw. theilweise in Imidosulfonate und NH_3, theilweise in Sulfate und Gase umgewandelt; das Ba-Salz scheint nach:

$$3Ba(SO_3NH_2)_2 = 3BaSO_4 + HN(SO_3NH_4)_2 + NH_3 + NS + N$$

zu zerfallen (Divers und Haga). — Ueber die physiologischen Wirkungen der Säure vergl. Loew (Ch. N. **74**, 277).

Sulfamid.

$SO_2 : (NH_2)_2$.

Darstellung. Regnault (A. ch. **69**, 170; J. pr. **18**, 98) hatte beim Einleiten von trockenem NH_3 in eine Lsg. von SO_2Cl_2 in Aethylen-

chlorid nach: $SO_2Cl_2 + 4NH_3 = SO_2(NH_2)_2 + 2NH_4Cl$ ein Gemenge von Sulfamid mit NH_4Cl erhalten, dessen Trennung ihm nicht völlig gelang (Hauptwerk II, 1, 74). — Traube (B. **25**, 2472) behandelte eine Lsg. von SO_2Cl_2 in dem 15—20fachen Vol. $CHCl_3$ bis zur Sättigung mit NH_3-Gas, schüttelte das Reaktionsprodukt mit H_2O aus und entfernte das Cl mit PbO oder Ag_2O. Beim Verdunsten der wäss. Lsg. hinterblieb ein dicker Syrup, der nicht kryst. wollte. [Kryst. $SO_2(NH_2)_2$ hatte schon früher Mente (A. **248**, 262) aus Ammoniumkarbamat und Sulfurylchlorid gelegentlich, wohl zufällig, erhalten]. Bald darauf gelang es Traube (A. **26**, 607), reines **Sulfamidsilber**,

$$SO_2(NHAg)_2$$

darzustellen, das bei der Zersetzung mit der theoretischen Menge HCl ziemlich reines Sulfamid liefert. — Das so erhaltene Produkt ist noch durch geringe Mengen einer nicht kryst. Säure (siehe beim Silbersalz) verunreinigt, von der es durch mehrmaliges Umkryst. aus heissem Alk., das erste Mal unter Zusatz von $BaCO_3$, befreit werden kann (Hantzsch und Holl, B. **34**, 3435).

Eigenschaften. Kryst. beim Eindampfen der Lsg. im Vakuum unterhalb 40° in grossen, farblosen Kryst.; ausserordentlich llösl. in H_2O, wlösl. in verd., unlösl. in absol. Alkoh., Aether und anderen organ. Solventien. Erweicht bei 75°; S. 81°; reagirt neutral und schmeckt bitter (Traube, B. **26**, 607). — Reines Sulfamid bildet farblose, anscheinend rhombische Tafeln von völlig neutraler Reaktion. S. scharf 91,5°. Nicht hygroskopisch; merklich lösl. in kaltem, ziemlich llösl. in heissem CH_3OH und C_2H_5OH. Völlig geschmacklos, ruft auf der Zunge kühlende Empfindung hervor. — Nichtelektrolyt, wenigstens äusserst schwacher Leiter. Die Leitfähigkeit einer n/16-Lsg. ist nur etwa 3mal so gross als die des verwendeten Wassers. Unreine, sauer reagirende Lsgn. zeigen stets erhebliche Leitfähigkeit (Hantzsch und Holl, l. c.). — $SO_2(NH_2)_2$ verliert schon unter 100° NH_3, oberhalb 250° tritt vollständige Zersetzung ein. Die wäss. Lsg. wird beim Kochen mit Säuren vollständig hydrolysirt, mit Alkalien in Sulfaminsäure verwandelt. Die saure Lsg. wird durch Nitrite schon in der Kälte unter N-Entwickelung und Bildung von H_2SO_4 zersetzt. — Mit Säuren scheint sich das Sulfamid nicht zu verbinden (Traube, B. **26**, 607. Vergl. auch Mente, A. **248**, 262 und Traube, B. **25**, 2472). — Ueber Sulfamidsilber siehe bei Ag.

MG. in wäss. Lsg. kryoskopisch zu 96,8 gefunden, entsprechend der einfachen Formel $SO_2(NH_2)_2$ (Hantsch).

Imidosulfurylamid $NH_2 . SO_2 . NH . SO_2 . NH_2$. Entsteht neben NH_4Cl aus Pyrosulfurylchlorid und Ammoniumkarbamat. NH_4Cl wird durch trockenen, mit NH_3 gesättigten Alk. entfernt. Schön glänzende Kryst., oft in parallel verwachsenen Lamellen. Geht durch Hydrolyse ausserordentlich leicht in Ammoniumimidosulfonat über (Mente, A. **248**, 262).

Sulfimid.

Trisulfimid, $(SO_2:NH)_3 + H_2O$ (?).

Das Ammoniumsalz des Sulfimides bildet sich in geringer Menge bei der Darstellung von $SO_2(NH_2)_2$ aus SO_2Cl_2 und NH_3 (Traube) nach: $3SO_2Cl_2 + 12NH_3 = [SO_2N.NH_4]_3 + 6NH_4Cl$ (Hantzsch und Holl, B. **34**, 3437).

Erh. man trockenes Sulfamid längere Zeit (einige Stunden) über seinen S., etwa auf 200—210°, so geht es unter lebhaftem Schäumen in Sulfimid über: $SO_2(NH_2)_2 = NH_3 + SO_2NH$. (Nach Hantzsch entsteht hierbei vorwiegend, wenn nicht ausschliesslich, ein saures NH_4-Salz des Sulfimides). Die neben SO_2NH auch Imidosulfonsäure enthaltende wäss. Lsg. der erkalteten Schmelze wird mit $AgNO_3$ versetzt und das in reichlichen Mengen sich ausscheidende $SO_2:NAg$ aus mit HNO_3 schwach angesäuertem, endlich aus reinem H_2O umkryst. (Traube, B. **26**, 607).

Reines Sulfimid wird aus trockenem Sulfimidsilber mit H_2S und Umkryst. aus Methylalkohol in sehr geringer Ausbeute gewonnen.

Farb- und geruchlose Nadeln, S. ca. 165°; unlösl. in Benzol und $CHCl_3$, wlösl. in Ae., Eisessig, Essigäther, zllösl. in Methyl- und Aethylalk.; sehr llösl. in H_2O, doch nicht hygroskopisch. — Starke Säure: für $v = 69{,}3$ bis 2218,6 ergab sich die molekulare Leitfähigkeit des Trisulfimides: $\mu = 709{,}2$ bis 772,8 (Hantzsch und Holl, l. c.).

Zur Gewinnung einer wäss. Lsg. des Sulfimides wird die Lsg. der Ag-Verbindung mit der berechneten Menge verd. HCl zersetzt. Sie reagirt stark sauer, treibt aus Karbonaten CO_2 aus und hält sich bei gew. T. längere Zeit unzersetzt. Mässig konz. Lsgn. können ohne Zersetzung eine Zeit lang gekocht werden. Säuren verwandeln in der Wärme ziemlich schnell in NH_3 und H_2SO_4, überschüssige Alkalien wirken selbst beim Kochen nur wenig ein. Beim Eindampfen der Lsg., selbst im Vakuum bei einer 40° nicht übersteigenden T., findet gleichfalls Hydrolyse statt, der Rückstand ist $NH_4.HSO_4$ (Traube, l. c.). Zur vollständigen Hydrolyse ist indessen stundenlanges Erh. mit konz. HCl auf 150° nöthig (Hantzsch und Holl).

MG. in Essigäther (ebullioskopisch) 205, entsprechend der trimolekularen Formel $[SO_2(NH)]_3$. Die Existenz eines monomolekularen Sulfimides ist noch zweifelhaft.

Konstitution analog der Cyanursäure wahrscheinlich:

```
          CH3                          //N\
           .                    HO.O.S      S
          /N\                          |    ||
       SO2   SO2                       N    N.O.OH
        |     |                         \\S/
   CH3.N       N.CH3                      .
        \SO2/                           O.OH
    (Methylester)                      (Salze)
```

(Hantzsch und Holl).

Salze des Sulfimides können durch Neutralisation von Sulfimidlösungen mit Oxyden oder Karbonaten hergestellt werden (Traube, B. **26,** 607).

Imidosulfonsäure $NH(SO_3H)_2$ zerfällt mit HCl und H_2O in Amidosulfonsäure und H_2SO_4 (Wagner, O. **19,** 668).

Nitrilosulfonsäure $N(SO_3H)_3$. Ueber hydrolytische Spaltung vergl. Wagner (l. c.).

Hydroxylaminsulfonsäure.

$$HNO : SO(OH)_2.$$

Konstitution. Der Rest $(HNO)^{II}$ reagirt bei der Addition an Aldehyde vielleicht als Hydrat $NH(OH)_2$ (Angeli, R. A. L. [5] **10,** II, 158).

Nitrosohydroxylaminsulfonsäure.

$$HO_2N_2 . SO_3H.$$

Konstitution. Die Nitrososulfate sind als Anhydrodoppelsalze der untersalpetrigen und der Schwefelsäure aufzufassen, die mit H_2O primär in die sauren Salze zerfallen. Sie sind wirkliche Sulfate, da der N durch ein O-Atom an S gebunden ist: $KON_2 — O — SO_3K$ (Divers und Haga, Ch. N. **72,** 266). — Strukturformel

$$O\langle \begin{matrix} N — OH \\ | \\ N — SO_3H \end{matrix} :$$

Stickoxyduloxysulfosäure oder Azoxyoxysulfosäure (Hantzsch, B. **27,** 3264). Gegen die Annahme zweier isomerer Kaliumnitrososulfate (Hantzsch, l. c.) vergl. Divers und Haga (B. **28,** 996).

Nitrosodisulfonsäure.

$$NO(SO_3H)_2.$$

Nur in Lsg. bekannt. Sabatier (C. r. **122,** 1479) erhielt durch Einleiten gleicher Theile NO und Luft in eine mit SO_2 ges., auf 0^0 abgekühlte und mit $^1/_4$ Vol. H_2O verd. H_2SO_4 eine intensiv violettblaue Lsg. nach: $(2NO + O + 2SO_2) + H_2O = 2[NO(HSO_3)]$ (farblos),

$$2[NO(HSO_3)] = NO + NO(HSO_3)_2;$$

die Säure bildet sich ferner beim Einleiten von SO_2 in eine Lsg. von $NaNO_2$ in H_2SO_4 (nitroschwefelsaure Flüss.) bei Gegenwart von H_2O:

$$2NO_2(HSO_3) + 3SO_2 + 2H_2O = 2NO(HSO_3)_2 + H_2SO_4$$

(Sabatier, C. r. **123,** 255). Die Lsg. zersetzt sich allmählich in H_2SO_4, SO_2 und NO. Beim Schütteln mit Luft wird sie entfärbt unter Bildung von Nitroschwefelsäure, ähnlich wirken Oxydationsmittel wie H_2O_2, $KClO_3$, Cl, Br. SO_2 wirkt nicht ein. Ueber die Reaktionen mit Metalloxyden und Salzen siehe Sabatier (C. r. **122,** 1537).

Nitrosulfonsäure.

$NO_2 . SO_3H$.

Bildet sich neben dem Cu-Salz der Nitrosodisulfonsäure beim Einleiten von NO in eine Lsg. von $CuSO_4$ in konz. H_2SO_4 nach:

$$3NO + CuSO_4 + 3H_2SO_4 = NO(SO_3)_2Cu + 2(NO_2 . HSO_3) + 2H_2O$$

(Sabatier, C. r. **123,** 255).

Bei der Reduktion von Kaliumnitrosulfat durch Natriumamalgam entstehen Hyponitrit, N_2O, N_2H_4, NH_3, N, Sulfit, Sulfat und Amidosulfonat, und zwar bilden von 12 Mol. 6 Amidosulfonat und N_2O, 4 Sulfit und Hyponitrit und 2 Sulfat, Hydrazin und N. Die Bildung von Na_2SO_4 lässt schliessen, dass die Nitrosulfate keine Sulfonsäurestruktur besitzen (Divers und Haga, Ch. N. **74,** 269).

Nitrose Säure. 1 g H_2SO_4 vom SG. 1,84 kann bei 19° 1,172 g Nitrosulfonsäure aufl., die Löslichkeit nimmt mit der T. rasch zu. Die gesättigte Lsg. hat SG. 1,89. Erst nahe am Sättigungspunkte tritt eine schwache gelbgrüne Färbung auf, während der Luftraum des geschlossenen Gefässes auch bei vollständiger Sättigung farblos bleibt. Mehrstündiges Erw. der gesättigten Lsg. auf 40—60° bewirkt keinen nennenswerthen N-Verlust. — 1 g H_2SO_4 (SG. 1,71 = 60° Bé.) l. bei 19° 0,4935 g Nitrosulfonsäure; die Lsg. zeigt das gleiche Verhalten. — Die Reaktion $H_2SO_4 + N_2O_4 = SO_5NH + HNO_3$ ist umkehrbar (Lunge und Weintraub, Z. angew. Ch. **1899,** 393). Ueber die Elektrolyse der nitrosen Säure vergl. Gurcman (Z. angew. Ch. **7,** 161).

Stritar.

Phosphor.

i. AG. 31,0; d. AG. 30,77.

Darstellung. Durch Reduktion von H_3PO_4 mit C im elektrischen Ofen in kontinuirlichem Betriebe (Dill, Patentbl. **20,** 827; Ch. C. **1899,** II, 1072). — Durch Reduktion von $Ca_3(PO_4)_2$ mit C im elektrischen Ofen (Bradley und Jacobs, Z. f. Elektrochemie **5,** 332). — Durch Erh. eines Gemenges von Al-Phosphat, NaCl und C im HCl-Strom: $Al_2P_2O_8 + 4NaCl + 6HCl + 3C = Al_2Cl_6 . 4NaCl + 6H + 3CO + P_2O_5$; $P_2O_5 + 5C = 5CO + 2P$ (Weissglut) (Shearer und Clapp, Ch. Soc. Ind. **14,** 436).

Durch Reduktion von Phosphaten mit Al im H-Strom bei Gegenwart von SiO_2:

$$3Ca(PO_3)_2 + 10Al + 3SiO_2 = 3CaSiO_3 + 5Al_2O_3 + 3P_2$$
$$6NaPO_3 + 10Al + 3SiO_2 = 3Na_2SiO_3 + 5Al_2O_3 + 3P_2.$$

Geeignete Verhältnisse sind: Al : 2,1—2,5 Thle., $NaPO_3$: 6 Thle., und SiO_2 : 2 Thle. (Rossel und Frank, B. **27,** 52; Rossel, Bl. [3] **11,** 200). — Ueber Al als Reduktionsmittel vergl. auch Franck (Ch. Z. **22,** 236).

Reinigung. Käuflicher P ist stets As-haltig, kann aber durch zweimalige Wasserdampfdestillation im CO_2-Strom absolut As-frei erhalten werden (Noelting und Feuerstein, B. **33,** 2684).

Modifikationen. a) Farblos, regulär. b) Hellroth (vermuthlich regulär). c) Dunkelroth bis undurchsichtig, hexagonal (Retgers, Z. anorg. Ch. **6,** 317). — P_I, regulär. P_{II}, hexagonal-rhomboëdrisch (Linck, B. **32,** 886).

a) Farbloser, regulärer Phosphor, P_I. Kryst. aus Benzol in mikroskopischen, milchweiss-trüben, regulären, säulenförmigen Dodekaëdern (Retgers, Z. anorg. Ch. **5,** 210). — Härte 0,5 (Mohs.) (Rydberg, O. **33,** 353). — S. bei 1 Atm. Druck 44,10°, bei 300 Atm. 52,80° (Hulett, O. **28,** 629). — Löslichkeit in H_2O: etwa 0,1 g in 500 ccm (Bokorny, Ch. Z. **1896,** 1022). — Llösl. in CH_2J_2 (Retgers, Z. anorg. Ch. **3,** 343).

P leuchtet beim Verdampfen nicht, weder in reinem O noch in O-freiem H, obgleich er seinen Dampf durch dieselben hindurch an H_2O abgibt; dieses H_2O leuchtet stark beim Einblasen von Luft. Das Leuchten in der Umgebung des P erfolgt lediglich durch Verbrennen von P-Dampf (Müller-Erzbach, P. A. **141,** 95). Vergl. auch Joubert (Fortschr. d. Phys. **1874,** 555).

P reagirt mit feuchtem O von grösserem Drucke als 700 mm bei 20° nicht. Bei fallendem Drucke nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit erst schnell zu, bleibt dann nahezu konstant, um schliesslich wieder zu fallen. Die Reaktion erfolgt daher wahrscheinlich zwischen P-Dampf und O; die Reaktionsgeschwindigkeit ist dem O-Drucke (bis 500—600 mm) nach Stefan's Formel proportional. Mit getrocknetem O reagirt P bei 20° erst bei 200 mm Druck; die Reaktion verläuft indessen unregelmässig, wahrscheinlich wegen der Bildung eines niederen Oxydes auf der Oberfläche des P (Ewan, Ch. N. **70,** 90).

Ueber den katalytischen Einfluss von Gasen und Dämpfen auf die langsame Oxydation und das Leuchten des P vergl. auch Centnerszwer (O. **26,** 1).

Die Entflammungs-T. des gelben P ist 45°, unabhängig von der Konz. des O (Eydman jun., R. **19,** 401).

Gelber P kann in NH_3-Atmosphäre unzersetzt dest. werden, löst sich aber in flüss. NH_3 zu brauner Flüss., die beim Verdunsten einen braunen, in H_2O, Alk., CS_2, Ae. unlösl., in verd. HNO_3 llösl. Rückstand liefert (Hugot, A. ch. [7] **21,** 5).

b) Orangerother, hellrother Phosphor. Entsteht beim 24stündigen Erh. von gelbem P auf 230° in einem mit CO_2 gefüllten Einschlussrohr. Amorph. Ist wahrscheinlich mit dem von Troost und Hautefeuille (C. r. **78,** 748) dargestellten identisch. — Orangeroth, sehr spröde, besitzt muscheligen Bruch und ist optisch völlig isotrop (Muthmann, Z. anorg. Ch. **4,** 303), während er nach Retgers (Z. anorg. Ch. **5,** 210) vielleicht eine zweite, reguläre Form des P darstellt.

Der aus Lsgn. von P in PBr_3 abgeschiedene P zeigt eine lebhaft rothe, an Zinnober erinnernde Färbung und verhält sich im Allgemeinen wie P_{II}, nur ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Oxydationsvorgängen grösser, wahrscheinlich wegen seiner feinen Vertheilung (Schenck, B. **35,** 357).

c) Dunkelrother, hexagonaler Phosphor, P_{II}. Beim Erh. findet ein kontinuirlicher Uebergang vom gelben bis braunen P statt, aber keine plötzliche Umwandlung; der P. wird dabei körnig; Licht färbt gleichfalls rothbraun, ein Körnigwerden findet aber dabei erst nach mehreren Wochen statt, trotzdem sich die Lichtwirkung nicht auf die Oberfläche beschränkt. Bei stärkerem Erh. im zugeschmolzenen Rohr wird P schliesslich vollkommen undurchsichtig und graphitähnlich chokoladenfarbig (Retgers, Z. anorg. Ch. **5,** 210).

Eine 1%ige Lsg. von P_I in PBr_3 zeigt nach längerem Erh. auf 150° eine deutliche Abscheidung von (hell)rothem P (nach Schenck mit P_{II} identisch); für Geschwindigkeitsmessungen eignet sich am besten das Intervall 170—190°. — Die Umwandlung ist nicht vollständig, da P_{II} in PBr_3 lösl. ist (siehe unten), die Lsgn. beider Modifikationen in PBr_3 sind identisch. Weiteres Schenck (l. c.).

P_{II} ist unlösl. in CH_2J_2 (Retgers, Z. anorg. Ch. **3**, 349). — 100 Thle. PBr_3 lösen bei 172° 0,2601, bei 184° 0,3634 Thle. P_{II} (Schenck, l. c.).

Ueber die Flüchtigkeit von rothem P bei T. unter 266° vergl. Arktowski (Z. anorg. Ch. **12**, 225).

Rother P zeigt, in Jodmethylen suspendirt, unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nikols bei Drehung des Objekttisches deutlich Auslöschung in zwei zu einander senkrechten Richtungen; grössere Theilchen scheinen aus mehreren Individuen zusammengesetzt zu sein. Kleine Flitterchen sind mit schön karmoisin-scharlachrother Farbe durchsichtig. Der rothe P ist also nicht amorph (Retgers, Z. anorg. Ch. **3**, 399). — Linck (B. **32**, 881) berechnet das Axenverhältniss des hexagonal-rhomboëdrischen P vom SG. (bei 15,5°) 2,33 zu a : c = 1 : 1,1308.

Entgegen den Angaben von Michaelis und Arend (A. **314**, 359) ist rother P in wäss.-alkoh. KOH lösl. (Burgess und Chapman, Soc. **79**, 1235). Siehe auch bei P_4O, S. 318.

Der metallische Phosphor (Hittorf, P. A. **126**, 217) ist wahrscheinlich eine besser krystallisirte Varietät des rothen, da er gleichfalls rothes Licht durchlässt und eine nicht viel höhere Dichte besitzt (Retgers, l. c.). Vergl. auch Chapman (Proc. Ch. Soc. **15**, 102).

Bei der Sublimation von käuflichem rothem P fand Arktowski (Z. anorg. Ch. **12**, 226) im Sublimat gelben P, nicht aber, wenn das verwendete Produkt vorher mit CS_2 ausgekocht worden war. Schaum (A. **300**, 221) nimmt an, dass Arktowski's rother P gelben P enthielt, und schliesst, dass der Dampf von gelbem und rothem P verschieden sei. Dies ist indessen durchaus nicht nothwendig (Wegscheider und Kaufler, M. **22**, 700). Vergl. auch Ostwald (O. **28**, 176).

Das Verhalten des gelben P sowohl in Lsg. als in geschmolzenem Zustande gegen Einsaat von rothem P — bei T. unter 200° findet kaum Einwirkung statt — verträgt sich nicht gut mit der Annahme von Polymorphie. Man ist vielmehr genöthigt an chemische Isomerie (oder Polymerie) zu denken (Wegscheider und Kaufler, l. c.). — Vergl. auch Lehmann, Molekularphysik II, 192, und Bakhuis-Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte I, 168—175.

Andere Modifikationen. Retgers (Z. anorg. Ch. **5**, 210) konnte weder Vernon's rhombischen noch Pelletier's oktaëdrischen oder Rose's faserigen P erhalten.

Ueber Hourton und Thompson's (A. P. [3] **6**, 49) flüssige, angeblich bei + 3,3° erstarrende Modifikation vergl. Venable und Belden (Am. Soc. **20**, 303).

Die auf gelbem P bei der Aufbewahrung unter Wasser im Lichte sich bildende Kruste stellt wahrscheinlich ein Hydrat des P dar (Retgers, Z. anorg. Ch. **5**, 225).

Ueber das Dissociationsspektrum des P vergl. de Gramont (Bl. [3] **19**, 57, 58). — Das atomistische Brechungsvermögen des P ändert

sich mit den in die Verbindung getretenen Elementen, wenn der Typus derselbe bleibt. In PCl_3: 14,89 (n), 8,32 (n^2); in PBr_3: 20,01 (n), 9,72 (n^2); in P_2J_4: 24,12 (n), 9,92 (n^2) (Zecchini, R. A. L. [5] **1,** II, 433).

MG. Das Molekül des gelben P besteht in CS_2-Lsg. bei 0° aus 4 At. (Guglielmo, R. A. L. [5] **1,** 210).

Fittica (Leopoldina **36,** 40; Ch. Z. **24,** 483) will P durch Erh. mit NH_4NO_3 in As umgewandelt haben und weist dem As die „Formel" PN_2O zu. Winkler (B. **33,** 1693) hat gezeigt, dass das Auftreten von AsH_3O_4 in der Schmelze auf eine (ziemlich bedeutende) Verunreinigung des im Handel vorkommenden P mit As beruht und auch andere Oxydationsmittel (HNO_3, Cl, H_2O_2) zum gleichen Ziele führen. Vergl. hierüber auch Christomanos (Ch. Z. **24,** 943); Gyzander (Ch. N. **82,** 210); Noelting und Feuerstein (B. **33,** 2684); Fittica (Ch. Z. **25,** 259). — Gegen Fittica's vermeintliche Umwandlung von P in Sb (Ch. Z. **24,** 561, 944, 991; **25,** 41) vergl. Arnold und Murach (Ch. Z. **25,** 131). — Rother P soll nach Fittica N_2SH_2 sein (Ch. Z. **25,** 261). — Vergl. übrigens Schuyten (Bl. Ass. Belg. **15;** Ch. C. **1901,** II, 1034).

Phosphor und Wasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff.

PH_3.

Bildung und Darstellung. PH_3 bildet sich neben flüssigem und festem Phosphorwasserstoff beim Erh. von P im H-Strom (Retgers, Z. anorg. Ch. **7,** 265). Fast vollkommen rein wird PH_3 aus Aluminiumphosphid und H_2O erhalten (Matignon, C. r. **130,** 1390).

Eigenschaften. Bei genügendem Luftzutritt verbrennt PH_3 zu PO_3H_3 : $2PH_3 + 3O_2 = 2PO_3H_3$; bei ungenügendem nach: $PH_3 + O_2 = H_2 + PO_2H$; die langsame Oxydation vollzieht sich annähernd nach: $4PH_3 + 5O_2 = 2PO_2H + 2PO_3H_3 + 2H_2$ (van de Stadt, O. **12,** 322). — Ueber den quantitativen Verlauf der Zersetzung des PH_3 vergl. Kooy (O. **12,** 155).

Ueber die allgemeinen Bildungsweisen und Reaktionen der Metallphosphide vergl. Granger (A. ch. [7] **14,** 5).

Phosphoniumjodid, PH_4J. Einwirkung von Cl ergibt einen in H_2O unlösl. rothen Körper, ein Gemisch von rothem P und festem Phosphorwasserstoff (Cain, Ch. N. **70,** 80).

Phosphor und Sauerstoff.

Phosphoroxydul.

P_4O.

Darstellung und Eigenschaften. Fein vertheilter gelber P wird mit einer Mischung von 1 Vol. 10%iger NaOH oder KOH und 2 Vol. Alk. übergossen und die dunkelrothe Lsg., aus der langsam mit PH_3 wenig verunreinigter H entweicht, mit verd. HCl gefällt. Der anfangs grünlichgelbe, nach dem Trocknen im Vakuum über P_2O_5 dunkelgelbe bis röthliche Niederschlag ist in allen Solventien unlösl., wird aber von wässerig-alkoholischen Alkalien mit dunkelrother Farbe leicht gelöst und zersetzt sich alsdann beim Stehen in H, PH_3 und unterphosphorige Säure (Michaelis und Pitsch, B. **32**, 337). Die Bildungsgleichung ist: $P_4 + H_2O = P_4O + H_2O$.

P_4O bildet sich ferner aus sirupdicker H_3PO_2 durch Wasserentziehung, am besten mittelst $(CH_3CO)_2O$ in Eisessiglösung:
$4H_3PO_2 = 2P_2O + 6H_2O$; $2P_2O = P_4O + O$; $H_3PO_2 + O = H_3PO_3$.

Durch Gefrieren in feuchtem Zustand filtrirbar gemacht, stellt es ein feines orangerothes, sonst fast hellgelbes Pulver dar vom $SG.^{26}$ 1,9123; zieht H_2O an und riecht dann nach PH_3. Trocken kann es hoch erh. werden ohne sich zu entzünden; leicht geschieht dies, wenn es feucht längere Zeit auf 90° erw. wird. Im indifferenten Gasstrom erh., zerfällt es in P und P_2O_5: $5P_4O = P_2O_5 + 18P$. Trocken reagirt es leicht mit Halogenen, feucht wird es, auch durch NaOCl oder H_2SO_4, zu H_3PO_4 oxydirt. Konz. HNO_3 entzündet es. Alkoh.-wäss. Laugen lösen es mit tief dunkelrother Farbe, vielleicht unter Bildung eines Alkoholates $NaO . P_4 . OC_2H_5$. Die Lsg. wird durch Säuren, selbst CO_2, gefällt, und zersetzt sich bei längerem Stehen oder Erw. nach: $P_4O + 7H_2O = 4H_3PO_2 + H_2$. Daneben tritt PH_3 auf (Michaelis und Pitsch, A. **310**, 45). Vergl. auch Michaelis und Arend, A. **314**, 259). — Besitzt keinen konstanten P-Gehalt, enthält H und andere Elemente; ist demnach wohl nichts anderes als unreiner rother P (Burgess und Chapman, Soc. **79**, 1235). — Browning (Proc. Ch. Soc. **17**, 243) untersuchte die Oxydation von festem und gel. P durch mit CO_2 verd. Luft, die Einwirkung von Metallen auf $POCl_3$ und von Essigsäureanhydrid auf Natriumhypophosphit; er gelangt zu ähnlichen Ergebnissen, hält aber Suboxyd unter gewissen Bedingungen für existenzfähig.

Goldschmidt's und Reinitzer's (B. **13**, 845) Phosphorsuboxyd ist nach Chapman und Lidbury (Soc. **75**, 973) unreiner rother P.

Phosphorsuboxyd, P_2O, entsteht nach Besson (C. r. **124**, 763) beim Erw. von PH_4Br mit $POCl_3$ im Rohr auf 50°: $POCl_3 + PH_4Br = 3HCl + HBr + P_2O$. PH_4J liefert dagegen P_2J_4 und PO_2Cl. Ferner bildet es sich (Besson, C. r. **125**, 1032) beim Erh. von konz. H_3PO_3 mit überschüss. PCl_3 unter Rückfluss (neben P_2O_5?) als hellgelber bis röthlicher Körper, wahrscheinlich nach:

$$PCl_3 + H_3PO_3 = 3HCl + P_2O_3;\ 2P_2O_3 = P_2O + P_2O_5;$$

endlich auch beim Durchleiten eines langsamen, trockenen Luftstromes durch eine Lsg. von P in CCl_4 bei ganz gelinder Wärme als gelblicher, flockiger Nied. (vergl. dagegen Michaelis und Arend, l. c.).

Bei 100° beständig, verliert es beim Erh. auf 135° im Vakuum viel O. Cl wirkt bei gew. T. unter Erglühen ein, in CCl_4 als Lösungsmittel liefert es PCl_5 und PCl_3, Br hingegen $POBr_3$, Jod nur PJ_2. — Hydratisirt sich nicht, mit H_2O im Rohr auf 100° erh. liefert es neben wenig H_3PO_3 $P_2O_3Cl_4$ und PO_2Cl (Besson, C. r. **124,** 763).

Die Existenz des Suboxydes P_2O wird von Michaelis, Pitsch, Arend (l. c.) bezweifelt. Nach Besson (C. r. **132,** 1556) hingegen liefert sowohl Phosphorsuboxyd aus $H_3PO_3 + PCl_3$ als aus PH_3 und $POCl_3$ bei Gegenwart von HBr, nach der Methode von Michaelis analysirt, auf P_2O stimmende Zahlen. Das aus PH_3 und $POCl_3$ dargestellte Produkt war vorher durch mehrstündiges Erh. auf 100° im Rohr von fest anhaftenden Spuren von Halogenverbindungen befreit worden.

Unterphosphorige Säure.

H_3PO_2.

Eigenschaften. Verdünnungswärme (von 2 bis auf 8 L.) berechnet 663, gefunden 713 cal. (Petersen, O. **11**, 174).

Entspricht dem Hydrat $HN(OH)_2$ (siehe bei der Hydroxylaminsulfonsäure, S. 312) (Angeli, R. A. L. [5] **10,** II, 158).

Phosphortrioxyd.

P_4O_6.

Bildet sich bei der langsamen Oxyd. von P unter Ozonbildung nach $P_2 + 2O_2 = P_2O_3 + O$ (van't Hoff, Maandbl. natuurw. **19;** Ch. C. **1895,** I, 676; vergl. auch O. **16,** 411).

Ueber die Molekularrefraktion, abgeleitet aus den Salzen der H_3PO_3, vergl. Zecchini (R. A. L. [5] **2,** I, 31).

Phosphorige Säure.

H_3PO_3.

Eigenschaften. Versetzt man eine Lsg. von $CuSO_4$ mit H_3PO_3, so erzeugt NaOH nur einen transitorischen Niederschlag. Aehnlich verhalten sich alle Metalle, die Hydroxyde zu bilden vermögen (Vanino, Ph. C. **40,** 637).

Phosphorpentoxyd.

P_2O_5 oder P_4O_{10}.

Reinigung. Das käufliche P_2O_5 enthält niedere Oxyde des Phosphors (reduzirt $AgNO_3$, $HgCl_2$). Zur Reinigung empfiehlt Threlfall (P. Mg. [5] **35,** 1) Dest. im O-Strom über Pt-Asbest, Shenstone und Beck (Soc. **63,** 475) über erh. Pt-Schwamm.

Eigenschaften. P_2O_5 zeigt nach starker Belichtung intensives grünes Phosphorescenzlicht, unreines käufliches daneben ein Oxydationslicht. Temperaturerniedrigung verstärkt ersteres bedeutend (Ebert und Hoffmann, O. **34,** 80).

Bei hoher T. (Knallgasflamme) gibt P_2O_5 ein kontinuirliches Spektrum mit einer eigenthümlichen Linie, die auch im Spektrum des As vorkommt (Hartley, Ch. N. **67,** 279).

Die D. des Phosphorpentoxydes entspricht bei heller Rothglut der Formel P_4O_{10} (Tilden und Barnett, Ch. N. **73,** 103).

Ueber die Molekularrefraktion des P_2O_5, abgeleitet aus dem Verhalten der Phosphate, vergl. Zecchini (R. A. L. [5] **2,** I, 31).

Reines P_2O_5 wirkt auf NH_3 nicht ein, wohl aber, wenn es HPO_3 enthält (Baker, Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. 193, 99).

Orthophosphorsäure.

H_3PO_4.

Darstellung. Rein vom SG. 1,75 durch Elektrolyse von in verd. H_3PO_4 gel. Kupferphosphat (Warren, Ch. N. **68,** 66).

Ueber eine eigenthümliche Verunreinigung käuflicher H_3PO_4 vergl. Salzer (Ph. Z. **39,** 262, 450).

Eigenschaften. Ueber Verdünnungswärme siehe Petersen (O. **11,** 174). — H_3PO_4 leitet bis zu grosser Verd. wie eine einbasische Säure (Berthelot, A. ch. [6] **28,** 5).

Ueber Reaktionen zwischen H_3PO_4 und Alkaliphosphaten bei Gegenwart von Erdalkalichloriden vergl. Berthelot (C. r. **133,** 5).

$P_2O_5 . 18J_2O_5 . 4H_2O$. Aus sirupöser H_3PO_4 und vollkommen wasserfreier J_2O_5. Schöne, prismatische Kryst., zersetzen sich an feuchter Luft und zerfallen in ein weisses Pulver (Chrétien, C. r. **123,** 178; A. ch. [7] **15,** 358).

Die **Salze der H_3PO_4** werden durch HCl nicht zersetzt (Tunnel und Smith, Am. Soc. **21,** 929).

Pyrophosphorsäure.

$H_4P_2O_7$.

H_3PO_4 geht bei 230—235° noch nicht vollständig in $H_4P_2O_7$ über, sondern erst bei 255—260°, wobei sich $H_4P_2O_7$ bereits allmählich verflüchtigt (Watson, Ch. N. **68,** 199).

Ueber die Umwandlung von $H_4P_2O_7$ in H_3PO_4 vergl. Berthelot und André (C. r. **123,** 776).

Kondensirte Phosphorsäuren.

Triphosphorsäure $H_5P_3O_{10}$. Aus dem Cu-Salz (s. d.) mit H_2S. Geht in wässeriger Lsg. sehr leicht in Pyrophosphorsäure über, koagulirt daher Eiweiss nur in statu nascendi.

Natriumsalz $Na_5P_3O_{10}$. Wird erhalten durch ¼stündiges Erh. von 100 g H_2O-freiem Pyrophosphat und 50—55 g Hexametaphosphat im Platintiegel auf dem Gebläse und Extraktion der langsam erkalteten, in grobe Stücke zerschlagenen Schmelze mit wenig kaltem H_2O:

$$Na_4P_2O_7 + NaPO_3 = Na_5P_3O_{10}.$$

Weisse Krusten, wahrscheinlich mit 10 Mol. Krystallwasser; verwittert leicht, ist in H_2O mit schwach alkal. Reaktion sehr llösl. Beim Kochen entsteht Pyrophosphat; Magnesiamischung erzeugt keinen Niederschlag. Wird durch NH_3 sofort in H_3PO_4 verwandelt. Bildet mit Schwermetallsalzen leicht Doppelverbindungen.

Kupfersalz $Cu_5P_6O_{20} + 13H_2O$. Daraus mit H_2S die freie Säure.

Weiteres über Triphosphate siehe bei den betr. Metallen. Vergl. auch Schwarz (Z. anorg. Ch. **9**, 249) und Stange (Z. anorg. Ch. **12**, 445).

Metaphosphorsäure.

HPO_3.

Ueber die Hydratation der Metaphosphorsäure und ihrer Salze vergl. Berthelot und André (C. r. **124**, 265); Montemartini und Egidi (G. **31**, I, 394).

Die D. entspricht bei heller Rothglut der Formel $H_2P_2O_6$ (Tilden und Barnett, Ch. N. **73**, 103).

Polymere Metaphosphorsäuren.

Allgemeines über Polymetaphosphate: Glatzel („Ueber die di- und tetrametaphosphorsauren Salze“, Inaug.-Diss. Würzburg 1880); Jawein und Thillot (B. **22**, 654); Tammann (Mem. Ac. Petersb. VII, **35**, 9; O. **6**, 122; J. pr. [2] **45**, 417); Lüdert (Z. anorg. Ch. **5**, 15); v. Knorre (Z. anorg. Ch. **24**, 369).

Dimetaphosphorsäure $H_2P_2O_6$. Zur Darstellung ihrer Salze mit Ba, Sr, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Co, Fe, Cr, Cu erh. man die entsprechenden Metallsalze oder -oxyde mit 101 % der theoretischen Menge H_3PO_4 (in Lsg. vom SG. 1,4), wobei die T. schliesslich bis 400° ansteigen kann, ohne dass Zers. zu befürchten wäre. — Die wasserfreien Metaphosphate von Cu, Zn, Mn, sowie die entsprechenden Verbindungen des Fe, Cr, Ni, Cs, Mg, Ba, Sr, Ca liefern du ch lange fortgesetzte Digestion mit Alkalisulfid bezw. -karbonat lösl. Alkalidimetaphosphate. — Weiteres hierüber, sowie über Doppelsalze $R^IM^I(PO_3)_2$ + x aq. und $R^I_2M^{II}(P_2O_6)_2$ + x aq. siehe Glatzel (l. c.).

Trimetaphosphorsäure $H_3P_3O_9$. Neutralisationswärme mit NaOH = 15,551 Cal. (Tanatar, Ж. **30**, 99). — Werthigkeit nach der Ostwald-Walden'schen Regel: $\frac{d\mu}{dv} = n_1n_2c_v$ berechnet: 2,76; die Säure ist also dreibasisch (Wiesler, Z. anorg. Ch. **28**, 177).

Tetrametaphosphorsäure $H_4P_4O_{12}$. Die Darstellung von Salzen mit Ba, Ca, Mg, Zn, Mn, Ni, Fe, Cu, Pb, Tl, Cd, Bi geschieht wie

die der Dimetaphosphate, nur wird schliesslich bei Rothglut bis zum Schmelzen erh. und sehr langsam und vorsichtig erkalten gelassen. — Sie zeigen im wasserfreien Zustande krystallin.-blättrige oder strahlige Struktur (zum Unterschied von den übrigen Metaphosphaten) und liefern bei der Behandlung mit Alkalisulfiden die entsprechenden Alkalisalze, die aus H_2O beim langsamen Verdunsten desselben in kleinen, wasserhaltigen Kryst., aus Alkohol als gummiartige, amorphe Massen erhalten werden. — Alkalidoppelsalze existiren von der Form $R^IM^I_3P_4O_{12} + x\,aq.$ (Glatzel; vergl. auch Tammann, J. pr. [2] **45,** 421, und Knorre, l. c.)

Hexametaphosphorsäure $H_6P_6O_{18}$. Ueber Hexametaphosphate vergl. Lüdert (l. c.).

Phosphor und Chlor.

Phosphortrichlorid.

PCl_3.

Darstellung. Graebe (B. **34,** 645) empfiehlt zur Darstellung vollkommen P-freien Trichlorides die Anwendung von rothem P und einen etwas modifizirten Apparat.

Eigenschaften. Dielektrizitätskonstante 3,36 bei 22° (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5,** 503). — PCl_3 besitzt als Lösungsmittel keine Ionisirungstendenz (Walden, Z. anorg. Ch. **25,** 209).

Einwirkung von HBr (s. bei $POCl_3$) ergibt PBr_3; allenfalls gebildete Chlorobromide scheinen sich bei der Dest. zu zersetzen (Besson, C. r. **122,** 814).

Phosphoroxychlorür.

POCl.

POCl entsteht bei der Einwirkung von wenig H_2O auf PCl_3 nach:

$$PCl_3 + H_2O = 2\,HCl + POCl.$$ Ausbeute 0,2—0,5 ‰.

Fester Körper von Paraffinkonsistenz, sehr hygroskopisch, löst sich in H_2O unter Zischen. Wird durch Licht unter Abscheidung eines hellgelben Niederschlages zersetzt, durch Cl langsam in $POCl_3$ umgewandelt (Besson, C. r. **125,** 771).

Phosphorpentachlorid.

PCl_5.

MG. in siedendem CCl_4 entspr. PCl_5 (Oddo und Serra, G. **29,** II, 343).

Einwirkung von H_2O liefert $(POCl_3)_2$, $P_2O_3Cl_4$ (Pyrophosphorylchlorid) und P_2O_5 (Oddo, G. **29,** II, 330). — In $POCl_3$ gel. PCl_5 löst bei Gegenwart von $AlCl_3$ schon bei 100° S zu SCl_2 (Ruff, B. **34,** 1749).

Phosphoroxychlorid.

$POCl_3$.

Darstellung nach Dervin (C. r. **97**, 576). Man dest., entfärbt durch einen trockenen Luftstrom, dest. nochmals (Sied. 107—108°) oder kryst. fraktionirt (Oddo, R. A. L. [5] **10**, I, 452). Vergl. auch Ullmann und Fornaro (B. **34**, 2172).

Eigenschaften. S. + 2° (Besson, C. r. **122**, 814). Kryst. bei 1,782° (Oddo, l. c.).

Dielektrizitätskonstante 13,9 bei 22° (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 503). Kryoskopische Konstante 69 (Beckmann-Apparat; Oddo, l. c.). — $POCl_3$ wirkt als Lösungsmittel ionisirend (Walden, Z. anorg. Ch. **25**, 209).

Mässige Einwirkung von H_2O liefert $P_2O_3Cl_4$, PO_2Cl und $PO(OH)_3$ (Besson, C. r. **124**, 1099). Mit $KClO_3$ reagirt $POCl_3$ nach:

$$KClO_3 + 2\,POCl_3 = P_2O_5 + KCl + 3\,Cl_2$$

(Oddo, G. **29**, II, 330).

HBr wirkt auf siedendes $POCl_3$ gar nicht, bei 200° im Rohr nur wenig ein. Beim Leiten von HBr + $POCl_3$-Dampf durch ein auf 400 bis 500° erh. Glasrohr bilden sich alle möglichen Br-Substitutionsprodukte (Besson, C. r. **122**, 814). HJ löst sich in der Kälte in $POCl_3$ auf, hierbei konnte PJ_3 und HPO_3 nachgewiesen werden. Möglicherweise bildet sich auch POJ_3 (Besson, l. c.).

MG. Nach der Siedemethode in CCl_4 und C_6H_6 entsprechend $(POCl_3)_2$, in $CHCl_3$ und $(C_2H_5)_2O$ entsprechend $POCl_3$, ebenso kryoskopisch in C_6H_6 (Oddo und Serra, G. **29**, II, 318; Oddo, G. **31**, II, 222).

Phosphor und Brom.

Phosphortribromid.

PBr_3.

Reinigung. Aus Br und überschüss. rothem P dargestelltes PBr_3 ist immer P-haltig, kann aber durch Versetzen mit Br (geringer Ueberschuss) und nachfolgende Rektifikation frei von P erhalten werden (Schenck, B. **35**, 354).

Eigenschaften. Besitzt als Lösungsmittel keine Ionisirungstendenz (Walden, Z. anorg. Ch. **25**, 209). — Greift bei höherer T. (170—190°) Glas sehr stark an (Schenck, l. c.).

Phosphorpentabromid.

PBr_5.

Die „rothe Modifikation“ ist kein PBr_5, sondern **Phosphorheptabromid PBr_7** und entsteht beim Erh. von PBr_5 mit Br_2 auf 90° im Rohr (Kastle und Beatty, Am. **23**, 505).

Ueber die Dissociation von PBr_5 in organischen Lösungsmitteln vergl. Kastle und Beatty (Am. **21**, 392).

Phosphoroxybromid.

$POBr_3$.

MG. Die Siedemethode ergibt in Benzol schwache Tendenz zur Polymerisation; die Gefriermethode erweist es als monomolekular (Oddo, G. **31,** II, 222).

Phosphoroxybromchlorid.

$POCl_2Br$.

S. 13°; Sied. 135—138° Besson, C. r. **122,** 814).

Phosphoroxychlorbromid.

$POClBr_2$.

S. 30°, Sied. ca. 165°, SG. 2,45 bei 50°. Zersetzt sich langsam an der Luft; beim Erh. bis zum Sied. entstehen $POCl_2Br$, $POCl_3$ und $POBr_3$, eine feste, zitronengelbe Verbindung (Besson, l. c.).

Phosphor und Jod.

Phosphorjodür.

P_2J_4.

S. 110°. — Bei 15 mm und 100—120° sublimirt PJ_3, im Rückstand bleibt amorpher P. Mit Hg_2Cl_2 liefert es nach

$$3P_2J_4 + 6Hg_2Cl_2 = 4PCl_3 + 6Hg_2J_2 + 2P$$

rothen Phosphor (Besson, C. r. **124,** 1346).

Phosphortrijodid.

PJ_3.

Entsteht bei der Einwirkung von trockenem HJ auf PCl_3 in CCl_4-Lsg. Dunkelrothe Kryst. S. 61°, sublimirt unter 15 mm Druck bei 100—120°. Bildet, in CS_2 gel., mit Hg in der Kälte zuerst P_2J_4, dann (bei überschüssigem Hg) HgJ und Phosphorquecksilberjodid (Besson, C. r. **124,** 1346).

Phosphor und Schwefel.

Phosphorsubsulfür.

P_4S_3.

Entsteht aus $SOCl_2$ und PH_3 neben P als röthlicher Niederschlag (Besson, C. r. **123,** 884; **124,** 401).

Phosphortrisulfid.

P_2S_3.

Ueber zweckmässige Darstellung vergl. Springer (Ph. Z. **45,** 164). Ueber Schwefelphosphide und Phosphorsulfide siehe Helff (O. **12,** 196).

Phosphordioxytrisulfid.

$P_2O_2S_3$.

Entsteht bei längerem Stehen einer Lsg. von trockenem H_2S in $POCl_3$ bei 0° nach: $2POCl_3 + 3H_2S = 6HCl + P_2O_2S_3$ in einer amorphen und einer kryst. Form (Nadeln). Die erstere geht mit $POCl_3$ im Rohr auf 150° erh. in die kryst. über; gelblichweisses Pulver, S. ca. 300°, gibt beim Erh. im Vakuum auf 150° P_2S_5 als Sublimat, wird durch H_2O langsam unter Entwickelung von H_2S zersetzt (Besson, C. r. **124,** 151).

Thiophosphorige Säure.

H_3PS_3.

Nur in Form von Salzen (s. d.) bekannt. Vergl. Ferrand (C. r. **122,** 621).

Thiohypophosphorsäure.

$H_4P_2S_6$.

Ebenfalls nur in Form von Salzen bekannt. Diese entstehen aus den betreffenden Metallen durch Erh. mit P_2S_5 (oder besser rothem P und S) in den berechneten Verhältnissen (Friedel, C. r. **119,** 260). Vergl. auch Ferrand (Bl. [3] **13,** 115).

Phosphorsulfochlorid.

$PSCl_3$.

Bildung. Entsteht neben P_4S_3, P und $POCl_3$ aus $SOCl_2$ und PH_3 (Besson, C. r. **123,** 884).

Eigenschaften. S. —35°.
MG. in Benzollösung wie $POBr_3$ (S. 323) (Oddo, G. **31,** II, 222).

Chemisches Verhalten. Trockener HBr wirkt auf sied. $PSCl_3$ nicht ein; beim Ueberleiten des Gemisches der Gase über Bimsstein bei 400—500° und Wiederholung der Operation mit dem erkalteten Reaktionsprodukt entstehen $PSCl_2Br$, $PSClBr_2$ und $PSBr_3$ (Besson, C. r. **122,** 1057).

HJ löst sich in $PSCl_3$ (Kältemischung), bei 0° schwärzt sich die Lsg. unter Bildung von HCl und H_2S. Nach einiger Zeit zeigen sich schöne Kryst. von PJ_3 : $PSCl_3 + 5HJ = PJ_3 + J_2 + H_2S + 3HCl$. — Beim Erw. bildet sich neben PJ_3 auch P_2S_3 und P_2S_5, bei 30—40°

entsteht eine Verbindung der wahrscheinlichen Formel P_2SJ_2. Orangerothe Kryst., S. 75 °, llösl. in CS_2, raucht an der Luft unter Bildung von H_2S und HJ; kann im Vakuum nicht sublimirt werden, zersetzt sich beim Erw. unter J-Abspaltung (Besson, C. r. **122,** 1200).

Phosphorsulfobromchlorid.

$PSCl_2Br$.

Darstellung aus HBr und $PSCl_3$ (s. d.). — Farblose Flüss., SG. bei 0 ° 2,12. S. — 30 °, Sied. (6 mm Druck) 80 °, unter gew. Druck unzersetzt nicht destillirbar; zersetzt sich langsam mit H_2O, schneller — unter S-Abscheidung — bei Gegenwart von Alkali, reizt die Augen stark. Beim Erh. Zerfall nach: $2\,PSCl_2Br = PSCl_3 + PSClBr_2$ (Besson, l. c.).

Phosphorsulfochlorbromid.

$PSClBr_2$.

Wassergrüne Flüss., SG. bei 0 ° 2,48; S. — 6 °; Sied. unter 6 mm Druck 95 °; verhält sich ähnlich dem Vorigen, spaltet sich bei 100 ° im Rohr in $PSBr_3$, $PSCl_2Br$ und $PSCl_3$; raucht etwas an der Luft; beim Dest. hinterbleibt $PSBr_3$ (Besson, l. c.).

Phosphoroxychlorsulfid.

$P_2O_2SCl_4$.

Entsteht aus $POCl_3$ und H_2S bei 100 ° nach:

$$2\,POCl_3 + H_2S = P_2O_2SCl_4 + 2\,HCl.$$

Farblose, an der Luft sich langsam zersetzende Flüss., Erstarr. unter 30 °, Sied. (10 mm) 104 °, (30 mm) 119 °.

Kann als Chlorid eines Thiooxypyrophosphoryls $(P_2O_2S)^{IV}$ betrachtet werden (Besson, C. r. **124,** 1099).

Phosphorjodosulfid.

$P_4S_3J_4$.

Bildung. Aus dem Reaktionsprodukt von P_2J_4 und H_2S bei 110—120 ° durch Extraktion mit CS_2 und Verdunsten desselben im CO_2-Strom; ferner aus den berechneten Mengen der Komponenten in CS_2-Lsg., sowie aus J und in CS_2 gel. P_2S_3 (Ouvrard, C. r. **115,** 1301).

Eigenschaften. S. 106° (Besson, C. r. **122,** 1200). Glänzende, goldgelbe Prismen, stark lichtbrechend, unveränderlich an trockener Luft, an feuchter entwickeln sie H_2S. Schmelzen bei Luftzutritt bei 106 ° zu einer klebrigen Flüss., die leicht überschmolzen bleibt, sich bei 300 ° entzündet und J entwickelt. Kaltes H_2O ist ohne Wirkung, heisses zersetzt rasch (Ouvrard, l. c.).

Thiophosphorsäure.

Perthiophosphorsäure, H_3PS_4.

Nur in Form von Salzen bekannt. Ueber diese vergl. Glatzel (Z. anorg. Ch. **4**, 186).

Thiopyrophosphorsäure.

Perthiopyrophosphorsäure, $H_4P_2S_7$.

Ueber Thiopyrophosphate siehe bei den betr. Metallen. Vergl. auch Ferrand (C. r. **122**, 886).

Phosphor und Stickstoff.

Amide der Orthophosphorsäure.

Monoamidophosphorsäure.

$PO . (NH_2)(OH)_2$.

Bildet sich aus P_2O_5 und trockenem NH_3 unter starker Wärmeentwickelung. Daneben entsteht bei Verwendung käuflichen Pentoxyds P_4O, wahrscheinlich infolge einer Verunreinigung desselben mit P_4O_6, da ein nach Shenstone und Beck gereinigtes Produkt kein P_4O liefert (Biltz, B. **27**, 1257). Wird ferner in Form ihrer Alkalisalze durch Verseifen des Diphenylesters mit konz. KOH oder NaOH erhalten. Zur Gewinnung der freien Säure zersetzt man das in H_2O von 0^0 suspendirte neutrale Pb-Salz mit H_2S und fällt die wässerige Lsg. mit Alk. Kryst. in Tafeln oder anisotropen, würfelähnlichen Formen; unlösl. in Alk., llösl. in H_2O mit süsslichem Geschmack. Geht an der Luft allmählich, schnell beim Kochen der wässerigen Lsg. in $NH_4 . H_2PO_4$ über, wobei als Zwischenprodukt ein anderes Ammonsalz, vielleicht NH_4PO_3, auftritt. Reagirt sauer, die sauren Salze neutral; ein scharfer Uebergang ist durch keinen Indikator zu konstatiren. Gibt zwei Reihen von Salzen, die sich von den Orthophosphaten dadurch unterscheiden, dass ausnahmslos die sauren Alkalisalze saure, die neutralen neutrale Salze fällen (Stokes, Am. **15**, 198; **16**, 154).

Diamidophosphorsäure.

$PO(NH_2)_2OH$ oder $P(NH)(NH_2)(OH)_2$.

Darstellung aus dem Phenylester im Wege des Bleisalzes. — Krystallinisch, in trockenem Zustande beständig, durch Säuren leicht zersetzbar. HNO_2 verwandelt in Monoamidophosphorsäure, schliesslich in Orthophosphorsäure. — Ihre Salze mit Alkalien und Erdalkalien sind in H_2O llösl. und kryst. nicht (Stokes, Am. **16**, 123).

Imide der Phosphorsäure.

Imidodiphosphorsäure.

$[(OH)_2PO]NH[PO(OH)_2]$. (?)

Wahrscheinlich identisch mit Gladstone's Azophosphorsäure oder Pyrophosphamsäure (Stokes, Am. **18**, 629). Von Salzen sind dargestellt $\mathbf{P_2NO_6H_2Na_3}$; llösl., reagirt alkalisch und kryst. nicht. $\mathbf{P_2NO_6H_2Ag_3}$; farblos, krystallin., unlösl. (Stokes, l. c.).

Diimidotriphosphorsäure.

$[(OH)_2PO]NH[OH.PO]NH[PO(OH)_2]$. (?)

Salze: $\mathbf{P_3N_2O_8H_4Na_3}$; mikr. Täfelchen.

$\mathbf{P_3N_2O_8H_4Ag_3}$; farblose, monokline Kryst.; fast unlösl. in H_2O. $\mathbf{P_3N_2O_8H_2Ag_5}$; farblos und amorph, wird bald gelb und krystallin. (Stokes, Am. **18**, 629).

Amidodiimidotriphosphorsäure.

$P_3N_3O_7H_8$.

Aus dem Na-Salz der Trimetaphosphimsäure, $P_3N_3O_6H_3Na_3 + 4H_2O$, entsteht durch NaOH eine Verbindung $P_3N_3O_7H_4Na_4 + H_2O$, lange Nadeln; wahrscheinlich das Na-Salz einer Amidodiimidotriphosphorsäure (Stokes, l. c.).

Polymetaphosphimsäuren.

Säuren	Chloride
Trimetaphosphimsäure	Triphosphonitrilchlorid
Tetra „ „ „	Tetra „ „ „
Penta „ „ „	Penta „ „ „
Hexa „ „ „	Hexa „ „ „
	Hepta „ „ „
	Poly „ „ „

Die Polymetaphosphimsäuren besitzen die allgemeine Formel $(PNO_2H_2)_n$ und werden aus ihren Chloriden durch Schütteln der äther. Lsg. (4 : 20) mit einer Lsg. von 5 Thln. NaOH in 20 Thln. H_2O und Fällen mit Alkoh. in Form ihrer Na-Salze erhalten. Ausbeute ca. 90 %. Sie besitzen ringförmige Struktur mit abwechselnden PO . OH und NH-Gruppen oder $P(OH)_2$-Gruppen und N, können demnach auch als Polyphosphonitrilsäuren bezeichnet werden (Stokes, Am. **20**, 740).

Trimetaphosphimsäure.

Triphosphonitrilsäure, $P_3N_3O_6H_6$.

$P_3N_3Cl_6$ (s. d.) geht bei längerem Schütteln mit H_2O in ein gut kryst. Chlorhydrin $\mathbf{P_3N_3Cl_4O_2H_2}$ über, aus dem durch fortgesetzte Einwirkung von H_2O Trimetaphosphimsäure entsteht.

Ausserordentlich llösl. in H_2O, kryst. nicht, bildet aber einige krystallin. Salze (Stokes, B. **28**, 437).

Konstitution wahrscheinlich

$P(OH)_2$

N N

oder

HN NH

$(OH)_2P$ $P(OH_2)$

OH . PO PO . OH

N

NH

PO . OH

(Stokes, Am. **18**, 629).

Triphosphonitrilchlorid.

$P_3N_3Cl_6$.

Entsteht beim Erh. gleicher Mol. PCl_5 und NH_4Cl im Rohr auf 150—200° unter öfterem Entweichenlassen des entwickelten HCl.

Sied. (13 mm) 127°; (760 mm) 256,5° (Stokes, Am. **19**, 782).

Geht, in ätherischer Lsg. mit NH_3-Gas oder wässeriger NH_3 geschüttelt, in $\mathbf{P_3N_3Cl_4(NH_2)_2}$ über, das mit NaOH das Na-Salz des Amids der Trimetaphosphimsäure liefert (Stokes, Am. **20**, 740; Z. anorg. Ch. **19**, 36; B. **28**, 437).

Konstitution wahrscheinlich

PCl_2

N N

Cl_2P PCl_2

N

(Stokes, Am. **18**, 629).

Tetrametaphosphimsäure.

$P_4N_4O_8H_8 . 2H_2O$.

Entsteht aus ihrem Chlorid durch mehrstündiges Schütteln mit H_2O (Stokes, B. **28**, 437), oder aus dem Ag-Salz mit HCl.

Farblose Nadeln; 100 Thle. H_2O lösen bei 20° 0,64 Thle. Mineralsäuren vermindern die Löslichkeit. Sehr beständig, wird selbst beim Eindampfen mit verd. Königswasser nicht vollkommen zerstört.

Ueber ihre Salze vergl. auch Stokes (Am. **18**, 780).

Tetraphosphonitrilchlorid.

$P_4N_4Cl_8$.

Bildet sich neben Polyphosphonitrilchlorid (s. d.) bei der Darstellung von $P_3N_3Cl_6$ aus PCl_5 mit NH_4Cl. Ausbeute etwa 10%.

Prismen. S. 123,5° (korr.) Sied. (13 mm) 188°; (760 mm) 328,5°. Der Dampf ist noch bei 360° beständig. Geht bei mehrstündigem Schütteln mit H_2O in ein krystallin. Chlorhydrin, endlich in Tetrametaphosphimsäure über (Stokes, B. **28**, 437).

Pentametaphosphimsäure.

$P_5N_5O_{10}H_{10}$.

Aus dem Ag-Salz mit H_2S. Aus der ammoniakalischen Lsg. des Na-Salzes fällt mit $AgNO_3$ das Ag-Salz der Amidotetrimidopentaphosphorsäure. Erh. man die Lsg. des Na-Salzes mit starker Essigsäure, so entstehen der Reihe nach Tetrametaphosphimat, Triimidotetraphosphat $P_3N_3O_{10}H_5Na_4$(?), Diimidotriphosphat und Orthophosphat (Stokes, Am. **20**, 740).

Pentaphosphonitrilchlorid $(PNCl_2)_5$; S. 40,5—41°, Sied. (13 mm) 223—224,3°.

Hexametaphosphimsäure $P_6N_6O_{12}H_{12}$; Laktam der Amidopentaimidohexaphosphorsäure. Ag-Salz: $\mathbf{P_6N_6O_{12}H_6Ag_6}$.

Hexaphosphonitrilchlorid $(PNCl_2)_6$; S. 91°, Sied. (13 mm) 261 bis 263°.

Heptaphosphonitrilchlorid $(PNCl_2)_7$; S. unterhalb — 18°, Sied. (13 mm) 289—294°.

Polyphosphonitrilchlorid $(PNCl_2)_x$. Schmilzt bei Rothglut und depolymerisirt sich bei der Dest. (Stokes, Am. **19**, 782).

Amidoheximidoheptaphosphorsäure.

Bildet sich als Natriumsalz statt der erwarteten Heptametaphosphimsäure (Stokes, Am. **20**, 740).

Nitrilohexaphosphonitrilchlorid.

$P_6N_7Cl_9$.

Bildet sich neben $(PNCl_2)_x$. S. 237,5°; Sied. (13 mm) 251 bis 263°. — Durchsichtige, anscheinend rhombische Prismen (Stokes, Am. **19**, 782).

Nitril der Orthophosphorsäure.

Gladstone's Phosphonitril, $N_2P_2O_2$.

Formel: $(NPO)_2$ (Oddo, G. **29**, II, 330).

Stritar.

Arsen.

i. AG. 75,0; d. AG. 74,4.

Vorkommen. Ueber den As-Gehalt thierischer und menschlicher Organe vergl. Gautier (C. r. **128,** 936) und Hödlmoser (Z. physiolog. Ch. **33,** 329).

Ueber die Darstellung von Sb-freiem As vergl. Orlow (Ch. Z. **25,** 290).

Eigenschaften. Es können gegenwärtig 3 Modifikationen als sicher bekannt angenommen werden: 1. gelbes As; 2. As-Spiegel; 3. silberweisses As.

1. Gelbes Arsen (Schuller, Math. u. naturw. Ber. aus Ungarn [1889] **6,** 94). As_I, reguläres As (Linck, B. **32,** 881). Schuller's gelbes As (Retgers, Z. anorg. Ch. **6,** 317). — Von Schuller (l. c.) bei der Dest. von reinem As im Vakuum erhalten als gelber, fester, möglicherweise aber auch flüss. Beschlag, ist äusserst leicht flüchtig (im Vakuum der Quecksilberluftpumpe etwa zwischen 50 und 100°); sehr unbeständig, wird bald braun und schwarz.

Linck (l. c.) erhielt gelbes As durch Sublimation von gewöhnlichem As im CO_2-Strom unter guter Kühlung als einen dem Anfluge von S-Blumen gleichenden Beschlag, llösl. in CS_2. Aus der (vor Licht geschützt aufzubewahrenden) Lsg. scheidet sich beim Verdunsten des Lösungsmittels ein aus mikr., schön ausgebildeten isotropen, regulären Rhombendodekaëdern bestehendes hellschwefelgelbes Pulver von starkem Knoblauchgeruch aus, durchscheinend mit lichtgelber Farbe; es verwandelt sich beim Erw. schnell in As_{II}, endlich in As_{III}, unter dem Einflusse des Lichtes, am schnellsten im ultravioletten, am langsamsten im gelben Theil des Spektrums, in As_{II}. — SG. 3,882. — Der Dampf des As ist farblos; die sogenannten „gelben Dämpfe" sind nichts anderes, als fein vertheiltes As_I.

As_I ist nach Retgers (l. c.) mit Bettendorf's (A. **49,** 247) gelbem As kaum identisch, dieses ist vielmehr wahrscheinlich brauner bis gelbbrauner fester AsH (s. d.).

2. As-Spiegel. As_{II}. Hexagonal-rhomboëdrische, durchscheinende Modifikation (Linck). Schwarze Modifikation (Retgers). — Nach Retgers vermuthlich regulär und dem gelben P entsprechend, nach Linck hexagonal-rhomboëdrisch und wahrscheinlich mit rothem P (P_{II}) eutropisch.

3. Metallisches As. Silberweisse, hexagonale Modifikation (Retgers). As_{III}. Hexagonal-rhomboëdrische, metallische, undurchsichtige Modifikation (Linck). — Bildet sich bei 360° aus As_{II} und entspricht dem rothen P (Retgers, Z. anorg. Ch. **4**, 404). Nach Linck wäre es mit einer nicht bekannten, metallischen Form des P eutropisch.

Härte 3,5 (Mohs.) (Rydberg, O. **33**, 353). — Vollkommen unlösl. in CH_2J_2 (Retgers, Z. anorg. Ch. **3**, 343).

AG. 74,829 (Clarke nach Versuchen von Dumas und Pelouze); 74,046 (Wallace); 75,002 (Kessler). Hibbs (Am. Soc. **18**, 1044) fand es bei der Zerlegung von Na-Pyroarseniat mit HCl zu 74,9158 $\pm$ 0,0022.

D. bei 1732—1748° 5,30—5,54, entsprechend As_2 (5,20) (Bilz, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1895**, 35).

As wird von flüss. NH_3 nicht angegriffen (Hugot, A. ch. [7] **21**, 5). — Löst sich leicht in N_3H unter H-Entwickelung; beim Verdunsten hinterbleibt arsenige Säure (Curtius und Darapsky, J. pr. [2] **61**, 406).

Ueber die Empfindlichkeit der verschiedenen As-Proben vergl. P. und A. J. Cownley (Pharm. Journ. **66**, 136; Ch. C. **1901**, I, 704).

Ueber Verdrängungen in der P-As-Sb-Gruppe vergl. Krafft und Neumann (B. **34**, 565).

Arsen und Wasserstoff.

Fester Arsenwasserstoff AsH.

Die braunen Flecke, die sich auf Porzellan bei kurzer Einwirkung der AsH_3-Flamme bilden, sind nach Retgers (Z. anorg. Ch. **4**, 404) fester Arsenwasserstoff AsH; lösl. in heissem Xylol, warmem CH_2J_2 und heisser konz. KOH.

Gasförmiger Arsenwasserstoff AsH_3.

Ueber zweckmässige Darstellung von Arsennatrium behufs Entwickelung von AsH_3 vergl. Saunders (Ch. N. **79**, 66).

Sied. —55°, farblose Flüss., Erstarr. —119° (Olszewsky, P. Mg. [5] **39**, 188).

Arsen und Sauerstoff.

Arsensuboxyd As_2O.

Bildet sich als brauner Beschlag beim Erh. von As in offenem Rohr zwischen dem silberweissen Beschlag von hexagonalem As und dem bekannten schwarzen As-Spiegel (Retgers, Z. anorg. Ch. **4**, 404).

Arsentrioxyd As_4O_6.

100 Thle. H_2O lösen 0,93 Thle. As_4O_6 (Cocx, Nederl. Tijdschr. Pharm. **6**, 325).

D. bei 500—770° entsprechend As_4O_6, bei höherer T. 7,32 (As_2O_3 entspricht 6,84); oberhalb 1770° scheint nur As_2O_3 zu bestehen. In wäss. Lsg. ist es als H_3AsO_3 vorhanden, in Nitrobenzol als As_4O_6 (Bilz, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1895**, 35). Bei 1800° entspricht die D. der Formel As_2O_3 (Biltz, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1896**, 57).

Arsensulfat $As_2(SO_4)_3$. As_4O_6 verhält sich gegen H_2SO_4 als Base und liefert die Verbindung $As_2(SO_4)_3$, die im Kiesofen und in den Flugstaubkammern von H_2SO_4-Fabriken in Form von grossen, durchsichtigen Kryst. gelegentlich vorkommt (Stavenhagen, Z. angew. Ch. **1893**, 283).

Arsenpentoxyd As_2O_5. Zerfällt bei schwacher Rothglut in

$$As_2O_3 + O_2$$

(Szarvasy und Messinger, B. **30**, 1343).

Arsensäure AsH_3O_4. Wird bei Verwendung von Methylorange durch 1 Mol. KOH oder ½ Mol. $Ba(OH)_2$, von Phenolphtalein durch 2 Mol. KOH oder 1 Mol. $Ba(OH)_2$ neutralisirt (Astruc und Tabouriech, C. r. **133**, 36).

Die Einwirkung von H_2S auf AsH_3O_4 verläuft bei raschem Gasstrome stufenweise: $H_3AsO_4 + H_2S = H_2O + H_3AsO_3S$; $H_3AsO_3S + H_2S = H_2O + H_3AsO_2S_2$ u. s. w.; endlich: $2H_3AsS_4 = As_2S_5 = 3H_2S$. — Bei langsamem Gasstrome treten Nebenreaktionen auf: $2H_3AsO_3S = 2H_3AsO_3 + 2S$; $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$; $6H_3AsO_2S_2 = As_2S_5 + As_2S_3 + 4S + 2H_3AsO_3 + 6H_2O$ (Le Roy W. Mc Cay, Z. anorg. Ch. **29**, 36).

Arsen und Chlor.

Arsentrichlorid $AsCl_3$.

Bildung. As-Flecken lösen sich, schwieriger als Sb-Flecken, beim Befeuchten mit konz. HCl unter Luftzutritt:

$$2As + 3O + 6HCl = 2AsCl_3 + 3H_2O + 181{,}4 \text{ Cal.}$$

(Ditte und Metzner, C. r. **115**, 936). $AsCl_3$ bildet sich ferner aus As_4O_6 und S_2Cl_2 nach:

$$As_4O_6 + 6S_2Cl_2 = 4AsCl_3 + 3SO_2 + 9S$$

(Oddo und Serra, G. **29**, II, 355).

Eigenschaften. S. — 16° (Haase, B. **26**, 1052). — Dielektrizitätskonstante 12,35 bei 21° (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5**, 503). — $AsCl_3$ bewirkt als Lösungsmittel elektrolyt. Dissociation (Wa den, Z. anorg. Ch. **25**, 209).

Gegen H_2S verhält sich $AsCl_3$ völlig indifferent, bei Gegenwart von $AlCl_3$ verwandelt es sich rasch in As_2S_3 (Ruff, B. **34**, 1749)

Mit gelbem P reagirt $AsCl_3$ erst auf Zusatz von $AlCl_3$ lebhaft unter Bildung einer rothen, das $AlCl_3$ aufnehmenden Verbindung, die durch Waschen mit H_2O und HCl in ein violettschwarzes Pulver der Zusammensetzung PAs_4O_2 übergeführt wird (Ruff, l. c.).

Arsen und Brom.

Arsentribromid $AsBr_3$.

Ueber die Darstellung aus As und Br-Dampf vergl. Jory (J. ph. ch. [6] **12,** 312).

Kryoskopische Konstante 206 (Tolloczko, Ch. C. **1901,** I, 989).

Arsen und Jod.

Arsentrijodid AsJ_3.

Ueber käufl. AsJ_3 vergl. Dupouy (Ch. C. **1900,** II, 836).

Arsen und Schwefel.

Bekannt sind As_6S (?); As_3S; As_4S_3; As_2S_2; As_2S_3; As_2S_5, sowie Salze einiger von den zwei letztgenannten Sulfiden abstammender Sulfosäuren.

Hexaarsenmonosulfid As_6S.

Bildet sich bei der Reinigung von As_4S_3 durch Sublimation. Existenz noch fraglich (Schuller, Z. Kryst. **27,** 97).

Triarsenmonosulfid As_3S.

Wird aus der Lsg. eines Arseniats bei gew. T. durch PCl_3 und SO_2 als dunkelbrauner Niederschlag erhalten; kann von dem gleichzeitig entstehenden As_2S_3 durch wiederholte Behandlung mit (etwas H_2S enthaltendem) NH_3 befreit werden; unlösl. in NH_3, farblosem $(NH_4)_2S$ und CS_2, lösl. in gelbem $(NH_4)_2S$ und in KOH, mit brauner Farbe, ähnlich wie Realgar (Scott, Proc. Ch. Soc. **16,** 69; Soc. **77,** 651).

Tetraarsentrisulfid As_4S_3.

Entsteht beim Zusammenschmelzen von Realgar mit überschüss. As-Staub und wird durch Sublimation oder Extraktion mit CS_2 gereinigt. — Rhombische Krystalle, gelb mit Stich in Orange, bei höherer T. dunkler. SG. bei 19° 3,60. Existirt anscheinend in einer labilen und einer stabilen Modifikation (Schuller, Z. Kryst. **27,** 97). — Dissociirt bereits unter 800°; D. bei 1000° entspricht $2\,As_2S_2 \,.\, As_4S_2$ (Szarvasy und Messinger, B. **30,** 1343).

Diarsendisulfid As_2S_2.

Sublimirt im Vakuum vor dem Schmelzen; das Prod. oxydirt sich oberflächlich an der Luft. — In CS_2 besonders bei höherer T. etwas lösl., im Gegensatze zum Auripigment (Schuller, Z. Kryst. **27,** 97).

MG. Realgar bildet bei 500° noch komplexe Mol.; bei 550°: As_4S_4, bei 900°: As_2S_2; oberhalb 1100° findet Dissociation statt (Szarvasy und Messinger, B. **30,** 1343).

Ueber die Einwirkung von H vergl. Pélabon (C. r. **131,** 416; **132,** 774).

Diarsentrisulfid.

Arsentrisulfid As_2S_3.

Amorphes As_2S_3 wird, längere Zeit auf 150° erh., nicht krystallin., bildet vielmehr eine Masse von ähnlichem Bruch wie Auripigment (Spring, O. **18,** 553).

Dest. unzers. bei 700° und ist bei 1000° dissociirt (Szarvasy und Messinger, B. **30,** 1343).

Ueber die Einwirkung von Ammoniumkarbonat vergl. Vanino und Griebel (Fr. **40,** 589).

Hydrat $As_2S_3 + 6H_2O$. Entsteht beim Trocknen des aus salzsaurer $AsCl_3$-Lsg. durch H_2S gefällten Niederschlages bei gew. T. in einem Luftstrom von 70 % relativer Feuchtigkeit. Etwas heller gelb als das wasserfreie Sulfid.

SG. bei 25,6° 1,8806. Spez. Vol. 53,174. — Zers. sich bei gew. T. unter 6000—7000 Atm. schnell und quantitativ (Spring, Z. anorg. Ch. **10,** 185).

Arsenpentasulfid As_2S_5.

Zerfällt bei ca. 500° in $As_2S_3 + S_2$ (Szarvasy und Messinger, B. **30,** 1343).

Mit Alkalien reagirt As_2S_5 nach:

$$As_2S_5 + 6ROH = R_3AsS_4 + R_3AsO_3S + 3H_2O.$$

Die Trennung der beiden Salze gelingt durch $SrCl_2$ (Mc Cay, Ch. Z. **21,** 487; B. **32,** 2471). Nach Weinland hingegen verläuft die Reaktion mit NaOH nach:

$$2As_2S_5 + 12NaOH = AsS_4Na_3 + 3AsS_2O_2Na_3 + 6H_2O$$

(Ch. C. **1900,** II, 556).

Monosulfoxyarsensäure H_3AsO_3S. Darstellung am besten aus dem Ba-Salz mit H_2SO_4. — Ist in Kältemischung längere Zeit unzers. haltbar (Mc Cay, B. **32,** 2471). Struktur wahrscheinlich

$$S = As(OH)_3$$

(Mc Cay, Ch. Z. **20,** 722).

Disulfoxyarsensäure $H_3AsO_2S_2$, entsteht zuweilen in geringer Menge aus schwach saurer Na_3AsO_4-Lsg. mit H_2S (Mc Cay, B. **32,** 2471).

Arsenchlorosulfide. Aus trockenem H_2S und $AsCl_3$ entsteht **As_2S_5Cl**, theils krystallin., theils amorph. Siedendes H_2O verwandelt langsam in $AsCl_3$ und amorphes As_2S_3. — Beim Erw. von As_2S_3 und $AsCl_3$ im Rohr auf 150° bildet sich **AsS_2Cl**, beim längeren Erw. mit überschüssigem As_2S_3 auf 180° As_2S_5Cl (Ouvrard, C. r. **116,** 1516).

Arsenjodosulfide. **As_2S_5J**; aus H_2S und Arsenjodid in der Wärme. Kryst. **$AsSJ_2$**; aus überschüss. AsJ_3 und As_2S_3 bei Luftabschluss; bei überschüss. As_2S_3 erhält man Schneider's AsS_2J (Ouvrard, C. r. **117,** 107).

Arsen und Phosphor.

Normales Arsensulfophosphat $AsPS_4$; aus As_2S_3 und P_2S_5; gelbgrüne, radialfaserige, leicht schmelz- und destillirbare Masse; erstarrt durchsichtig bernsteingelb und liefert ein gelbes Pulver (Glatzel, Z. anorg. Ch. **4,** 186).

Stritar.

Antimon.

i. AG. 120; d. AG. 119,1.

Darstellung. Ueber die Gewinnung auf nassem Wege vergl. Hering (D. **286,** 287).

Eigenschaften. $SG._4^{20}$ des dest. Sb ungepresst: 6,61781, gepresst: 6,69090 (Kahlbaum, Roth und Siedler, Z. anorg. Ch. **29,** 292). — Härte 3,0 (Mohs.) (Rydberg, O. **33,** 353). — Volumänderung beim S. 1,4 % oder $K_\lambda = 0{,}0222$ ccm pro g (Toepler, P. A. [2] **53,** 343). — Der „grüne Dampf" des Sb ist wahrscheinlich fein vertheiltes reguläres Sb (Linck, B. **32,** 894). — Spezifische Wärme des dest. Sb ungepresst: 0,04973, gepresst: 0,04957 (Kahlbaum, Roth und Siedler, l. c.). — Brechungsexponent in den Salzlösungen für die A-Linie 2,37 (van Aubel, O. **30,** 565). — In der Knallgasflamme gibt Sb ein schönes Bandenspektrum mit wenig Linien (Hartley, Ch. N. **67,** 279). — Magnetisirungszahl $k = -2{,}28 \cdot 10^{-6}$ (in Pulverform) und $-33{,}1 \cdot 10^{-6}$ (kompakt) (St. Meyer, P. A. [2] **68,** 324).

AG. wurde von Friend und Smith (Am. Soc. **23,** 502) durch Behandlung von Antimonyltartrat mit HCl und Wägung des gebildeten KCl zu i. 120,353 bestimmt.

Atommagnetismus in Pulverform $k = -0{,}069 \cdot 10^{-6}$, kompakt $-0{,}59 \cdot 10^{-6}$ (St. Meyer, l. c).

Sb ist in CH_2J_2 vollkommen unlösl. (Retgers, Z. anorg. Ch. **3,** 343).

Chemisches Verhalten. Von N_3H wird Sb nur langsam angegriffen; beim Verdunsten der Lsg. bleibt Sb_2O_3 zurück (Curtius und Darapsky, J. pr. [2] **61,** 408). — Ueber die schützende Wirkung des Sb im Sb-Na-Paar vergl. Burch und Dodgson (Ch. N. **69,** 225).

Photochemie des Sb: Liesegang (Phot. Arch. **34,** 390).

Antimon und Wasserstoff.

Antimonwasserstoff SbH_3.

Eigenschaften. SbH_3 lässt sich zu einer farblosen Flüss. vom Sied. — 18°, Erstarr. — 91,5° verdichten (Olszewsky, P. Mg. [5] **39,** 188).

Reiner SbH_3 (aus einer Legirung von 75% Zn und 25% Sb, konz. Weinsäurelösung und verd. HCl) kondensirt sich in mit flüss. Luft gekühlten Röhrchen leicht in Form eines weissen Ringes, gelegentlich auch in farblosen, kleinen Kryst., die beim Steigen der T. zu farblosen Tropfen schmelzen. Das bei weiterer T.-Erhöhung entwickelte Gas riecht dumpfig, schwach an H_2S erinnernd, lässt sich über Hg auffangen und ist bei Abschluss von Luft und H_2O recht beständig. $D_H = 61,83$ [61,65]. Zerfällt beim Erw., durch den elektr. Funken explosionsartig, selbst wenn er 40% H beigemengt enthält; das Sb scheidet sich hierbei als graues, mit Hg sich langsam amalgamirendes Pulver ab (Stock und Doht, B. **34,** 2339).

Hierzu bemerkt Olszewsky (B. **34,** 3592; vergl. M. **7,** 371), dass er schon im Jahre 1886 SbH_3 in fester und flüss. Form rein erhalten habe als schneeartige, weisse, bezw. durchsichtige, farblose, eisähnliche Masse; diese begann sich im offenen Rohr — bei Luftzutritt — zwischen — 65° und — 56° etwas zu bräunen, schwärzte sich beim weiteren Steigen der T. unter Abscheidung von Sb und verflüchtigte sich bei etwa — 18°.

Antimon und Sauerstoff.

Antimontrioxyd Sb_4O_6. Sb oxydirt sich an der Luft und in Berührung mit lufthaltigem H_2O oberflächlich zu Sb_4O_6 (Ditte und Metzner, C. r. **115,** 936).

Bildungswärme (aus $Sb_2 + O_3$) + 55,8 Cal. (Ditte und Metzner, C. r. **115,** 936). — Ueber Reaktionen mit Metallsalzen (in alkal. Lsg.) vergl. Harding (Z. anorg. Ch. **20,** 235).

Hydrate des Antimontrioxydes.

Pyroantimonige Säure $Sb_2O(OH)_4$. Bildet sich nach der von Fresenius angegebenen Reaktion nicht; es findet vielmehr, durch $CuSO_4$ veranlasst, Oxydation zu Antimonsäure statt (Serono, G. **24,** II, 274; J. pr. [2] **51,** 97).

Salze des Antimontrioxydes.

Ueber Doppelsalze von $Sb_2(SO_4)_3$ mit K_2SO_4, Na_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ siehe bei den betr. Metallen. Vergl. auch Gutmann (A. P. **236,** 477).

Antimontetroxyd.

Antimonperoxyd. Sb_2O_4.

Bei niederen T. beständig, zers. es sich oberhalb des S. von Ag in Sb_2O_3 und O (Baubigny, C. r. **124**, 560). Nach Brunck (Fr. **34**, 171) verändert es, bei Ausschluss reduzirender Gase erh., sein Gewicht nicht.

Orthoantimonsäure H_3SbO_4.

Entsteht beim kurzen Erh. der Pyroantimonsäure auf 100°, sowie beim mehrtägigen Stehen derselben in wäss. Lsg. Beide werden aus wäss. Lsg. durch Säuren gefällt, die Orthosäure am leichtesten (Delacroix, J. ph. [6] **6**, 337).

Die vollständige Umwandlung von Sb_2O_3 in H_3SbO_4 gelingt selbst mit kräftigen Oxydationsmitteln nur schwierig (Bosek, Ch. N. **71**, 195).

Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7$.

Entsteht als Hydrat beim Eingiessen von $SbCl_5$ in 20—25 Thle. kaltes H_2O. Bildet beim Verdampfen der Lsg. im Vakuum Blättchen und dünne Fäden; wasserhaltig, farblos, optisch aktiv (Delacroix, J. ph. [6] **6**, 337).

Ausserdem existiren nach Angabe von Senderens (Bl. [3] **21**, 47) und Delacroix (Bl. [3] **21**, 1049; **25**, 288) noch folgende Hydrate des Sb_2O_5:

Triantimonsäure $Sb_2O_5 . 3H_2O$. Bildet „einbasische Salze"

$$(Sb_2O_5)_3Me_2O,$$

„zweibasische Salze" $(Sb_2O_5)_3(Me_2O)_2$ und „dreibasische Salze"

$$(Sb_2O_5)_3(Me_2O)_3.$$

Tetraantimonsäure $Sb_2O_5 . 4H_2O$. Liefert einbasische Salze

$$(Sb_2O_5)_4Me_2O$$

und zweibasische Salze $(Sb_2O_5)_2Me_2O$.

Hexahydrat $Sb_2O_5 . 6H_2O$. Zur Darstellung wird $SbCl_3$ mit HNO_3 oxydirt; aus der rothen, klaren, ziemlich dicken Flüss. scheidet sich das Hexahydrat beim Stehen an der Luft oder bei Wasserzusatz als weisses Pulver ab, das, frisch gefällt, in H_2O lösl. ist. Die Lsg. wird bei längerem Stehen, sowie durch Zusatz von Mineralsäuren koagulirt. — Wird mit Phenolphtalein als Indikator zu $^2/_3$ titrirt, entsprechend $Sb_2O_4(OH)_2$, die Salze leiten sich von der Formel $SbO(OH)_3$ ab. — Der beim Stehen von konz. Lsgn. sich ausscheidende Nied. ist

$$\mathbf{Sb_2O_5 . 4H_2O},$$

ausserdem existiren noch Hydrate

$$\mathbf{Sb_2O_5 . 5H_2O} \text{ und } \mathbf{Sb_2O_5 . 4^1/_2 H_2O}.$$

Das Hexahydrat geht beim Stehen über H_2SO_4 in H_3SbO_4, diese bei 200° in $H_4Sb_2O_7$ über; $H_4Sb_2O_7$ verwandelt sich bei 300° in $HSbO_3$, bei 400° in Sb_2O_5, das bei Rothglut in Sb_2O_4 und O zerfällt. — Von diesem Hydrate leitet sich ein grosser Theil der Antimoniate mit $5\,H_2O$ ab (Senderens, Bl. [3] **21,** 47). — Nach Pouget (Bl. [3] **21,** 1049) enthalten die Säurelösungen von Senderens Tri- und Tetraantimonsäure.

Antimon und Chlor.

Antimontrichlorid $SbCl_3$.

Bildung. Sb löst sich bei Luftabschluss in HCl nicht auf, wohl aber bei Gegenwart von O; thermochemisch:

$$Sb + 3\,HCl = SbCl_3 + 3\,H + 25{,}4\ \text{Cal.},$$
$$2\,Sb + 3\,O + 6\,HCl\text{-Gas} = 2\,SbCl_3\ \text{fest} + 3\,H_2O\text{-Gas}$$
$$+ 2 \,.\, 91{,}4 + 3 \,.\, 58{,}2 - 6 \,.\, 22{,}0,\ \text{d. i.} + 225{,}8\ \text{Cal.}$$

(Ditte und Metzner, C. r. **115,** 936). — $SbCl_3$ bildet sich ferner aus Sb_2O_3 und S_2Cl_2 (Oddo und Serra, G. **29,** II, 355).

Eigenschaften. Schmelzwärme 13,37 Cal. (Tolloczko, l. c.). — Dielektrizitätskonstante bei 18° 5,4; bei 75° (im geschmolzenen Zustande) 33,2 (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5,** 503). — $SbCl_3$ bewirkt als Lösungsmittel elektrolytische Dissociation (Walden, Z. anorg. Ch. **25,** 209). Ueber $SbCl_3$ als kryoskopisches Lösungsmittel vergl. Tolloczko (O. **30,** 705). Kryoskopische Konstante 184 (Tolloczko, Ch. C. **1901,** I, 989).

Chemisches Verhalten. $SbCl_3$ absorbirt NO_2, namentlich im geschmolzenen Zustande unter Gelb- bis Rothfärbung. Im Vakuum entweicht das NO_2 wieder; eine Verbindung liegt nicht vor (Thomas, C. r. **123,** 51). — Gegen gelben P + $AlCl_3$ verhält sich $SbCl_3$ ähnlich wie $AsCl_3$, doch bleibt beim Waschen der zuerst gebildeten Doppelverbindung nur Sb-haltiger amorpher P zurück (Ruff, B. **34,** 1749).

Von einem **Antimontetrachlorid** $SbCl_4$ leitet sich vermuthlich das von Setterberg 1882 erhaltene Cs-Sb-Salz ab; es besitzt die Formel $2\,CsCl \,.\, SbCl_4$ und ist isomorph mit $2\,CsCl \,.\, PbCl_4$ (Wells und Metzger, Am. **26,** 268).

Antimonpentachlorid $SbCl_5$.

Dielektrizitätskonstante 3,78 bei 21,5° (Schlundt, Journ. of Phys. Chem. **5,** 503). — Wirkt als Lösungsmittel nicht ionisirend (Walden, Z. anorg. Ch. **25,** 209). — Bei höherer T. zerfällt es analog PCl_5 (Nothomb, Bl. Ac. Roy. Belg. **1900,** 551).

$2\,SbCl_5 \,.\, 5\,NOCl$. Aus $SbCl_5$ mit überschüss. NOCl. Reinigung durch Sublimation. S. 180° in zugeschmolzenem Rohr (van Heteren, Z. anorg. Ch. **22,** 278).

Antimon und Brom.

Antimontribromid $SbBr_3$.

Schmelzwärme 9,73 Cal. (Tolloczko, l. c.). — Kryoskopische Konstante 267 (Tolloczko, Ch. C. **1901,** I, 989), 264 (Garelli und Bassani, R. A. L. [5] **10,** I, 255).

$SbBr_3$ gibt, in der Nähe seines S. mit NO_2 behandelt, Br ab unter Bildung eines Oxybromides. Gleichzeitig wird NO_2 absorbirt, aber nicht chemisch gebunden (Thomas, C. r. **123,** 51).

Antimon und Schwefel.

Antimontrisulfid Sb_2S_3.

Schwarze Modifikation. Zur Darstellung auf nassem Wege leitet man in eine Lsg. von 5 g Sb_2O_3 in 30 ccm HCl (2 : 1) H_2S ein und kocht die das orangefarbene Sulfid enthaltende Lsg. unter Einleiten von CO_2, wobei in kurzer Zeit das schwarze Sulfid ausfällt (Mitchell, Ch. N. **67,** 291).

Rothe, amorphe Modifikation. Ist in verd., von fremden Substanzen freier Lsg. erzeugt, mit orangerother Farbe lösl., wird aber durch HCl sofort koagulirt (Ditte und Metzner, C. r. **115,** 1303). Beim Erh. wird sie, ähnlich wie Ag_2S, krystallinisch (Spring, O. **18,** 553). Vergl. auch Mourlot (C. r. **123,** 54).

Ueber die Reduktion durch H vergl. Pélabon (C. r. **130,** 911).

Antimonzinnober ist kein Oxysulfid, sondern Sb_2S_3. Allenfalls beigemengtes Oxysulfid ist Verunreinigung (Baubigny, C. r. **119,** 687). Vergl. auch Long (Am. Soc. **18,** 342).

Vom Sb_2S_3 sich ableitende sulfantimonige Säuren sind nur in Form von Salzen bekannt.

Orthosulfantimonite. K_3SbS_3 entsteht aus Sb_2S_3 und konz. K_2S im Verhältniss $Sb_2S_3 : 3K_2S$ und Eindunsten in der Wärme unter Luftabschluss. Die Alkalisalze sind in H_2O llösl. und werden leicht zu Sulfantimoniaten oxydirt.

Pyrosulfantimonite. $Ba_2Sb_2S_5 + 8H_2O$ entsteht aus BaS und Sb_2S_3 in den berechneten Mengen bei gew. T.; graugrüne Kryst. Analog $Sb_2S_5Sr_2 + 15H_2O$; gelbe Kryst. $Sb_2S_5Ca_2 + 15H_2O$. Alle sind gegen Lufteinwirkung sehr empfindlich.

Metasulfantimonite. $KSbS_2$. Aus $Sb_2S_3 + K_2S$ entsteht zunächst K_4SbS_5, das sich beim Verdunsten der Lsg. im Vakuum in Kryst. ausscheidet, die beim Erh. unter Luftabschluss in $KSbS_2$ und K_3SbS_3 zerfallen. Kleine rothe Oktaëder mit schwarzem Reflex, unlösl. in kaltem H_2O, werden durch heisses H_2O und an der Luft zers.

Parasulfantimonite. $2Sb_2S_3 . nMe_2S$, wobei n = 1, 3, 5.

$K_2Sb_4S_7 + 3H_2O$ bildet sich neben K_3SbS_3 beim Eindunsten von $KSbS_2$-Lsg. — Kryst. (Pouget, C. r. **124**, 1445; **126**, 1792; A. ch. [7] **18**, 508).

Antimontetrasulfid Sb_2S_4 (?).

Unterscheidet sich von Sb_2S_3 und Sb_2S_5 durch die Krystallform und die charakteristische blassrothe Farbe (Bosek, Ch. N. **71**, 195).

Antimonpentasulfid Sb_2S_5.

Bildung. Bei der Einwirkung von H_2S auf H_3SbO_4 bildet sich zunächst anscheinend eine kolloidale Modifikation, vielleicht auch H_3SbS_4 (Brauner, Ch. N. **71**, 196). Bei der Einw. von wäss. H_2S auf H_3SbO_4-Lsg. entsteht bei gew. T. nur Sb_2S_5. Die Menge des entstehenden Sb_2S_5 nimmt im Vergleich zum Trisulfid um so mehr zu, je niedriger die T. und je rascher der H_2S-Strom ist. Bei steigendem Gehalt an HCl nimmt die Menge des Pentasulfids erst zu, dann wieder ab. — Gegenwart von Chromisalzen begünstigt die Reduktion (Bosek, Ch. N. **71**, 195). — Die aus stark alkal. Lsg. gefällten Nied. enthalten kein Sb_2S_5, sondern sind $Sb_2S_3 + S_2$; je mehr die Alkalität sich vermindert, desto mehr Sb_2S_5 wird gebildet. Ein aus neutr. Lsg. gefälltes Prod. enthält nach der Extraktion mit CS_2 noch 32,5 % S. (Sb_2S_5 würden ca. 40 % entsprechen, Sb_2S_3 28,6 %.) Am günstigsten ist ein Gehalt von 12 % freier HCl (S-Gehalt nach der Extraktion 38,14 %). Bei 75° fällt nur oder fast nur $Sb_2S_3 + S_2$. Aus der Lsg. des Schlippe'schen Salzes wird durch verd. Säuren nicht Sb_2S_5 allein, sondern ein Gemisch mit $Sb_2S_3 + S_2$ gefällt (Klenker, J. pr. [2] **59**, 353).

Eigenschaften. Bei 100—110° verflüchtigt sich Sb_2S_5 zum Theil unzers., zum Theil als Sb_2O_3 (Wilm, Ж. **24**, 371). Bei 220°, ferner im Sonnenlicht und beim Erh. mit H_2O auf 98° zerfällt es in S und Sb_2S_3 [in der schwarzen, kryst. Form] (Brauner, l. c.). Weiteres über sein Verhalten beim Erh. und gegen Lösungsmittel siehe bei Klenker (J. pr. [2] **59**, 150).

Antimondioxymonosulfid $SbSO_2$.

Entsteht beim Mischen einer kalten Lsg. von Brechweinstein mit kalter $Na_2S_2O_3$-Lsg. und nachfolgendem Kochen als feurig rother Nied. Ausbeute 5 % des Brechweinsteins. Beim Vermischen der siedenden Lsgn. entstehen 2 braune Verbindungen Sb_2SO_4 und Sb_2SO_5; Ausbeute 10 %. Weiteres über Verhalten und Konstitution: Faktor (Pharm. Post **33**, 233).

Ueber **Sulfoxyantimoniate** vergl. Mc Cay (Am. **17**, 770).

Antimonchlorsulfide. Aus trockenem H_2S und $SbCl_3$ erhält man je nach der Dauer der Einwirkung SbS_2Cl oder Sb_2S_5Cl (Ouvrard, C. r. **116**, 1516).

Antimonjodosulfid SbS_2J_3: Ouvrard (C. r. **117**, 107).

Antimon und Phosphor.

PSb. Konnte von Ragg nach Angaben von Ramsay und Mc Jvor (B. **6,** 1362) nicht erhalten werden (Oe. Ch. Z. **1,** 94; Ch. C. **1898,** II, 170).

Saures Antimonylphosphit $HPO<^{OH}_{OOSb}$. Aus fein gepulvertem, mit H_2O angeschlämmtem Sb_2O_3 (2 Mol.) und einer wäss. Lsg. von reiner kryst. H_3PO_3 (etwas mehr als 3 Mol.) als Krystallbrei; nach dem Waschen mit H_2O und Trocknen weisses, mikrokrystallin. Pulver (Grützner, A. P. **235,** 693).

Normales Antimonsulfophosphat $SbPS_4$; aus $SbCl_3$ (oder Sb_2S_3) und P_2S_5. Radial angeordnete, oft centimeterlange, schwefelgelbe, seidenglänzende Fasern (Glatzel, Z. anorg. Ch. **4,** 186).

Stritar.

Wismuth.

i. AG. 208,5; d. AG. 206,9.

Eigenschaften. SG.$^{20}_{4}$ des dest. Bi 9,78143 (Kahlbaum, Roth und Siedler, Z. anorg. Ch. **29**, 294). — Härte 2,5 (Mohs.) (Rydberg, O. **33**, 353). — Volumänderung beim S. — 3,27 % oder K_λ = — 0,0034 ccm pro g (Toepler, P. A. [2] **53**, 343). — Spezifische Wärme des dest. Bi 0,03055 (Kahlbaum, Roth und Siedler, l. c.). — Brechungsexponent in den Salzlösungen für die A-Linie 2,84 (van Aubel, O. **30**, 565). — Bi gibt in der Knallgasflamme ein schönes Bandenspektrum mit wenig Linien (Hartley, Ch. N. **67**, 279). — Magnetisirungszahl k . 10^6 = — 5,25 (Pulver) (St. Meyer, P. A. [2] **68**, 324).

Kolloidales Wismuth. Versetzt man 2 g Wismuthtartrat, durch etwas Weinsäure und KOH in Lsg. gebracht, mit so viel H_2O, dass dessen ganze Menge etwa 600 g beträgt, so erhält man bei Zusatz von 1,5 g $SnCl_2$, in KOH gel., eine klare, braune Flüss., die nur ganz geringe Spuren von Bi absetzt und sich ganz wie eine kolloidale Goldlsg. verhält (Vanino, Ph. C. **40**, 276). Entsteht auch bei der Reduktion von $Bi(NO_3)_3$ durch $SnCl_2$ bei Gegenwart von Ammoniumcitrat. Aus der Lsg. fällt langsam, schneller beim Erh., kolloidales Bi als feiner, schwarzbrauner Niederschlag, lösl. in H_2O, wird aus dieser Lsg. durch Alkalien oder NH_3 kolloïdal, durch Säuren metallisch gefällt (Lottermoser, J. pr. [2] **59**, 489).

AG. i. 208,05 (R. Schneider, J. pr. [2] **50**, 461). Die Tabellen der Deutschen chemischen Gesellschaft für 1901 geben i. 208,5, d. 206,9. — Atommagnetismus K = — 0,203 . 10^{-6} (Pulver) (St. Meyer, l. c.).

Chemisches Verhalten. Bi oxydirt sich leicht an der Luft, in lufthaltigem, CO_2-freiem H_2O bedeckt es sich mit Kryst. von Oxydhydrat (Ditte und Metzner, C. r. **115**, 1303). — Mit Na kombinirt verhält sich Bi gegen konz. H_2SO_4 wie Sb (Busch und Dodgson, Ch. N. **69**, 225).

Aus den schwachsauren Lsgn. seiner Salze wird Bi durch H_3PO_2 als schwammiges Metall gefällt. Die Reaktion eignet sich zur Gewichtsbestimmung, eventuell zur Trennung des Bi von Zn und Cd (Muthmann und Mawrow, Z. anorg. Ch. **13**, 209).

Br und Alkali färben Bi-Salzlsgn. zunächst gelb, beim Erh. fällt Bi_2O_4 als schweres, braunes Pulver:

$$Bi(NO_3)_3 + 3\,KOH = Bi(OH)_3 + 3\,KNO_3;$$
$$2\,Bi(OH)_3 + KBrO = 3\,H_2O + Bi_2O_4 + KBr$$

(Vitali, Boll. Chim. Farm. **38,** 665). — Formalin reduzirt bei Gegenwart von stark überschüss. NaOH quantitativ zu Metall (Vanino und Treubert, B. **31,** 1303).

Bi-Verbindungen geben, mit Br oder konz. HCl betupft, grüne Flammenfärbung; bringt man sie in den unteren Theil der Bunsenflamme, so erscheint dieser rein grün, der obere blaugrün, die äusserste Flammenspitze bläulich weiss, was auf die successive Oxydation des $BiCl_3$ zurückzuführen ist. (Unterschied von Cu, B und Tl) (Pollacci, Pharm. Post. **31,** 509).

Ueber *radioaktives* Bi und die Trennung von Bi und Polonium vergl. P. und S. Curie (C. r. **127,** 175).

Wismuth und Sauerstoff.

Wismuthoxydul BiO oder Bi_2O_2.

Ist nach Vanino und Treubert ein Gemenge von Bi mit Bi_2O_3 oder BiO(OH). Hg vermag mit Bi_2O_3 verunreinigtes Bi nicht aufzunehmen (B. **31,** 1113, 2267; **32,** 1072). Vergl. dagegen Schiff (A. **119,** 331) und Schneider (J. pr. [2] **58,** 562; **60,** 524).

Wismuthoxyd Bi_2O_3.

Bildungswärme (aus $Bi_2 + O_3$) + 137,8 Cal. (Ditte und Metzner, C. r. **115,** 1303).

Wismuthtetroxyd Bi_2O_4.

Entsteht beim Einleiten von Cl in siedende KOH (SG. am besten etwa 1,35), in der Bi_2O_3 suspendirt ist, als wasserfreier, brauner, in konz. HNO_3 llösl. Körper. Grössere Konzentration der KOH begünstigt die Entstehung des Dihydrats $Bi_2O_4 + 2\,H_2O$ (Zersetzungsprodukt eines höheren Oxydes). Bei grösserem Ueberschuss von konz. KOH bildet sich $KBiO_3$. — Noch besser gelingt die Darstellung von Bi-Superoxyden mit elektrolytisch dargestelltem Cl. Auch Kaliumpersulfat wirkt auf in KOH suspendirtes Bi_2O_3 oxydirend (Deichler, Z. anorg. Ch. **20,** 81).

Hydrat $Bi_2O_4 . 2\,H_2O = BiO(OH)_2$. Nach Vorschrift von Thibault (J. ph. [6] **12,** 559) — Fällung von $Bi(NO_3)_3$ bei Gegenwart von Glycerin mit KOH — dargestellt und durch Dekantation gewaschen, bildet es eine gelatinöse Masse, die sich beim Trocknen in ein weisses Pulver verwandelt (l. c.).

Wismuthsäure $HBiO_3$.

Die freie Säure, mit etwas $Bi_2O_4 + 2\,H_2O$ verunreinigt, wird aus $KBiO_3$ durch kurzes Aufkochen mit konz. HNO_3, Waschen mit verd. HNO_3 und H_2O, sowie Abschlämmen des gebildeten Dihydrats ge-

wonnen. Färbt sich beim Erh. unter Verlust des Hydratwassers erst braun, dann schwarz und verwandelt sich schliesslich (bei 300°) in ziegelrothes, nach dem Erkalten schön goldgelbes Bi_2O_3, das im Sonnenlicht nach einigen Tagen in gewöhnliches, schmutzig gelblichweisses Bi_2O_3 übergeht uud dann beim Erh. nicht wieder roth wird (Deichler, Z. anorg. Ch. **20,** 81).

Ueber ihr Verhalten gegen HFl vergl. Weinland und Lauenstein (Z. anorg. Ch. **20,** 46).

Wismuth und Chlor.

Wismuthchlorid $BiCl_3$.

Bildung. Bi löst sich in HCl nur bei Luftzutritt:

$$2Bi + 3O + 6HCl = 2BiCl_3 + 3H_2O + 224{,}2 \text{ Cal.},$$

während $Bi + Cl_3$ nur 24,6 Cal. entwickeln würden (Ditte und Metzner, C. r. **115,** 1303). — $BiCl_3$ entsteht ferner aus Bi_2O_3 und S_2Cl_2 (Oddo und Serra, G. **29,** II, 355).

Eigenschaften. Geleimtes, mit $BiCl_3$ getränktes Papier bräunt sich im Licht, wird aber im Dunkeln wieder hell (Liesegang, Arch. f. wiss. Phot. **2,** 111). — Lufteinwirkung führt zu BiOCl (Thomas, C. r. **122,** 1060).

$BiCl_3 . NO$. $BiCl_3$ färbt sich im trockenen NO-Strome gelb unter Bildung von $BiCl_3 . NO$ (Thomas, C. r. **121,** 128).

$BiCl_3 . NO_2$. Aus chlorfreiem $BiCl_3$ und trockenem NO_2. Bleibt an trockener Luft unverändert, an feuchter entwickelt es nitrose Dämpfe; wird durch H_2O unter Gasentwickelung in BiOCl verwandelt. — Bei höherer T. wirkt NO_2 oxydirend und liefert BiOCl (Thomas, C. r. **122,** 611, 1060).

Wismuthoxychlorid BiOCl.

Wird durch Aufl. von 3 g Bi_2O_3 in 300 ccm HCl (SG. **1,**05), Erh. bis zum Sieden, Verd. mit 2,5 L. sied. H_2O, Filtriren, Erh. des Filtrats bis zur Lsg. des Niederschlages und Abkühlen in farblosen, quadratischen Kryst. vom SG. 7,717 bei 15° erhalten (de Schulten, Bl. [3] **23,** 156).

Wismuth und Brom.

Wismuthbromid $BiBr_3$.

Einwirkung von Luft oder NO_2 ergibt BiOBr (Thomas, C. r. **122,** 1060).

Wismuthoxybromid BiOBr.

Bildet, erhalten wie BiOCl (s. d.), farblose, quadratische Kryst. vom SG. 8,082 bei 15° (de Schulten, Bl. [3] **23,** 156).

Wismuth und Jod.

Wismuthjodid BiJ_3.

Wird durch Luft zuerst in BiOJ, dann in Bi_2O_3 verwandelt; NO_2 führt sogleich in Bi_2O_3 über (Thomas, C. r. **122,** 1060).

Wismuthoxyjodid BiOJ.

Aus HJ (SG. 1,2) und Bi_2O_3 in quadratischen, kupferfarbigen Kryst.; SG. 7,922 (de Schulten, Bl. [3] **23,** 156).

Beim Kochen mit NaOH entsteht ein fast rein weisser, mikrokrystallin., in H_2O unlösl. Körper, $\mathbf{Bi_{17}J_3O_{24}} = BiJ_3 . 8Bi_2O_3$ oder $3BiOJ + 7Bi_2O_3$ (Blyth, Ch. N. **74,** 200).

Wismuth und Schwefel.

Wismuthbisulfid Bi_2S_2.

Aus trockenem BiO durch Erh. in luftfreiem H_2S. Schiefergraues, dichtes, homogenes Pulver, an der Luft ziemlich beständig, zers. sich, im CO_2-Strom erh., bei Rothglut in Bi und Bi_2S_3 (Schneider, J. pr. [2] **60,** 524).

Wismuthtrisulfid Bi_2S_3.

Bildung. Aus Bi-Salzen in wäss. Lsg. mit $Na_2S_2O_3$ quantitativ nach: $2Bi(NO_3)_3 + 3Na_2S_2O_3 + 3H_2O = Bi_2S_3 + 6NaNO_3 + 3H_2SO_4$ (Faktor, Ph. Post **33,** 301).

Eigenschaften. Amorphes Bi_2S_3 wird bei gew. T. schon nach 11 Jahren krystallin., weit schneller bei 265° (Spring, O. **18,** 553). — Bi_2S_3 ist in Na_2S nicht unerheblich lösl. (Stillman, Am. Soc. **18,** 683). Aus saurer Lsg. gefällt, löst es sich in K_2S gar nicht oder nur spurenweise (Stone, Am. Soc. **18,** 1091). — Bei der T. des elektr. Ofens wird Bi_2S_3 vollkommen entschwefelt (Mourlot, C. r. **124,** 768).

Ueber die Einwirkung von H, sowie von H_2S auf Bi vergl. Pélabon (C. r. **132,** 78; Bl. [3] **25,** 149).

Ueber **basische Wismuthsulfite** vergl. Seubert und Elten (Z. anorg. Ch. **4,** 44), über **basische Sulfate** Adie (Proc. Ch. Soc. **15,** 226).

Wismuthsulfochlorid BiSCl. Aus $BiCl_3$ und H_2S bei mässiger T.; bei erhöhter T. bildet sich Bi_2S_3 ($BiBr_3$ reagirt ähnlich, nicht aber BiJ_3). Bildet sich auch aus Cl und Bi_2S_3 (Pattison Muir und Eagles, Ch. N. **71,** 35).

Wismuthsulfobromid BiSBr. Aus $BiBr_3$ und H_2S bei mässig hoher T. (Pattison Muir und Eagles, l. c.).

Wismuthsulfojodid BiSJ. Wird, mit Bi_2S_3 verunreinigt, beim Erh. von Bi_2S_3 mit BiJ_3 erhalten (Pattison Muir und Eagles, l. c.).

Wismuth und Stickstoff.

Wismuthnitrat $Bi(NO_3)_3 . 5 H_2O$. Löst sich in 50000 Theilen H_2O nicht mehr auf (Antony und Gigli, G. **28,** 245).

Ueber basische Wismuthnitrate vergl. Allan (Am. **25,** 307).

Wismuth und Phosphor.

Wismuthhypophosphit $Bi(H_2PO_2)_3 . H_2O$; aus Kaliumhypophosphit- und $Bi(NO_3)_3$-Lsg.; weisses, krystallin. Pulver, in trockenem Zustand ziemlich beständig, zerfällt beim Erh. nach:

$$3 Bi(H_2PO_2)_3 = 2 Bi + Bi(PO_3)_3 + 6 P + 9 H_2O$$

(Hada, Ch. N. **71,** 72).

Neutrales Wismuthphosphit $Bi_2(HPO_3)_3 + 3 H_2O$; entsteht aus H_3PO_3 und Wismuthhydroxyd; weisse, in H_2O sehr wenig lösl. mikroskopische Nadeln, (Grützner, A. P. **235,** 693).

Wismuthorthophosphat $BiPO_4$. Einziges existenzfähiges Bi-Phosphat; gegen H_2O nicht sehr beständig (Montemartini und Egidi, G. **30,** II, 377). — $BiPO_4$ löst sich etwas in einer Lsg. von $BiCl_3$, wird von H_2O auch bei längerem Kochen nicht hydrolysirt, vollständig aber durch Kochen mit KOH (Caven und Hill, Ch. Soc. Ind. **16,** 29).

Normales Wismuthsulfophosphat $BiPS_4$. Aus $BiCl_3$ und P_2S_5; kryst. schwarzgraue Masse von blätterigem Bruch und Aussehen wie rohes Sb, zerrieben rothes Pulver von ähnlicher Farbe wie rother P (Glatzel, Z. anorg. Ch. **4,** 186).

Wismuth und Arsen.

Wismutharsenit. $BiAsO_3 + 5 H_2O$ (?). Aus Wismuthnatriumchlorid (in NaCl-Lsg.) und H_3AsO_3 als weisser Niederschlag (Stavenhagen, J. pr. [2] **51,** 1).

Stritar.

Kohlenstoff[1].

i. AG. 12,00; d. AG. 11,91.

Atomgewicht. Kritik der bisher ausgeführten Bestimmungen siehe Scott (Proc. Ch. Soc. **1896/7,** Nr. 177, 70; Soc. **71,** 550; Ch. C. **97,** II, 16).

Elektrochemisches Aequivalent, gemessen durch den Gewichtsverlust einer Kohleanode beim Elektrolysiren von Schwefelsäure (Coehn, Z. Elektroch. **3,** 424), von geschmolzenem KOH (Pease, J. Phys. Chem. **4,** 38; Ch. C. **1900,** I, 747) = 3 (H = 1).

Spektrum. de Gramont (Bl. [3] **19,** 548). — Bei Gegenwart einer bestimmten Menge Fe sind die C-Linien im Spektrum verdeckt (Trowbridge, Phil. Mag. [5] **41,** 450; Ch. C. **96,** I, 1249).

Schmelzpunkt 3600° (Violle, C. r. **120,** 868; Ch. C. **95,** I, 1052).

Diamant.

Vorkommen. Kunz und Huntington (Am. J. Sc. [3] **46,** 450; Ch. C. **94,** I, 183) bestätigen die Diamantnatur der Einschlüsse im Meteoreisen aus dem Cañon Diablo (vergl. II, 1, S. 249). — Die schwarzen Einschlüsse, die brasilianische und Kapdiamanten häufig zeigen, bestehen aus einer anderen C-Modifikation; sie verschwinden, wenn man solche Diamanten unterhalb ihrer Verbrennungs-T. im O-Strome erh. (Moissan, C. r. **123,** 210; Ch. C. **96,** II, 574). — Der grösste der bis jetzt gefundenen schwarzen Diamanten aus der Provinz Bahia (Brasilien) wog 3073 Karat = 630 g (Moissan, C. r. **121,** 449; Ch. C. **95,** II, 944).

Theorien über natürliche Bildung. Moissan nimmt an, dass der natürliche Diamant seine Entstehung einer analogen Bildungsweise verdankt wie der von ihm dargestellte künstliche, d. h. also, dass

[1]) Die Studien von Moissan über die Modifikationen des Kohlenstoffs sind zusammengefasst in Moissan, Le four électrique (Paris 1897 und 1900 übersetzt von Th. Zettel).

Kohlenstoff bei hoher T. im glutflüssigen Eisenkern der Erde gelöst wurde und dann unter gleichzeitiger Wirkung eines hohen Druckes und schneller Abkühlung als Diamant auskrystallisirte. Hierfür spricht insbesondere der von Moissan durchgeführte Vergleich der natürlichen mit künstlichen Diamanten; in beiden Fällen werden häufig durch Druck verursachte mechanische Deformationen sowie tropfenförmige Gebilde, Einschlüsse von amorpher Kohle und schwarzem Diamant (Carbonado) beobachtet (Moissan, A. ch. [7] **8,** 466; Ch. C. **96,** II, 527). — Auf eine Bildung aus geschm. Silikatgestein weisen Versuche von Friedländer hin. Ein Schmelzfluss von der Zusammensetzung des Olivins Fe, $(Mg)_2SiO_4$ löst im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen C auf und enthält nach dem Erkalten mikroskopische Einschlüsse von Diamanten. Olivin ist das Muttergestein der Kimberley-Diamanten (Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbefl. 1898; Ch. C. **98,** II, 225).

Künstliche Darstellung. Während Moissan bei seinen ersten Versuchen über die künstliche Darstellung des Diamanten als Lösungsmittel für den C Eisen oder Silber mit Erfolg verwandte, ergab Wismuth kein Resultat; zur Abschreckung wurde später nicht Wasser, sondern geschm. Metallbäder benutzt. Die besten Ergebnisse lieferte ein Bleibad, dessen T. möglichst nahe dem S. gehalten wurde. Es entstanden in der Hauptsache durchsichtige, daneben auch schwarze Diamanten (C. r. **118,** 320; Ch. C. **94,** I, 653).

Spätere Versuche wurden derart ausgeführt, dass Gusseisen im elektrischen Ofen karburirt wurde (1000 Amp. und 60 Volt), indem ein Eisenstab durch die ausgehöhlte positive Kohlenelektrode hindurchgeschoben wurde, wenn die nöthige T. erreicht war. Das geschm. und mit C ges. Metall fiel dann in ein Gefäss, welches eine 10 cm hohe Quecksilberschicht und darüber Wasser enthielt. Hierdurch erhielt man Körner von granulirtem Eisen in Form von Kugeln oder Ellipsoiden, aus denen Diamanten — durchsichtige und schwarze — von sehr guter Ausbildung erhalten wurden. Hierüber und über Modifikationen dieser Versuche siehe Moissan (C. r. **123,** 206; Ch. C. **96,** II, 623). — Zur Darstellung künstlicher Diamanten vergl. auch Majorana (Atti Acad. Linc. [5] **6,** II, 141; Ch. C. **97,** II, 887; **88,** II, 1065).

Nach Ludwig (Ch. Z. **25,** 979) erfolgt die Umwandlung von Kohle in Diamant unter starkem Gasdrucke bis 3100 Atm. bei Gegenwart von Eisen schon bei Rothglut. Der elektrische Strom wird in hochgespannter Wasserstoffatmosphäre durch eine Eisenspirale geschickt, die in Retortenkohlepulver eingebettet ist. Die Diamantbildung wird dadurch kenntlich, dass die Kohle in der Nachbarschaft des Eisens nichtleitend wird, so dass der Widerstand auf den Widerstandswerth des Eisens steigt. Die die Spirale berührende Kohle enthält nach dem Erkalten durchsichtige Diamantkryställchen. — Bei der Schmelz-T. der Kohle findet die Diamantbildung unter starkem Gasdruck ohne Kontaktsubstanz statt. Man erhält durch Schmelzen im Lichtbogen erbsengrosse Kügelchen mit der Härte und Krystallstruktur der natürlichen Carbonados.

Rossel konnte aus sehr hartem Stahl kryst. Kohlenstoff gewinnen, der alle Eigenschaften der von Moissan aus mit C ges. Eisen erhaltenen Diamanten zeigte; die Bildung derselben ist hier offenbar

ebenfalls durch hohen Druck und schnelle Abkühlung zu Stande gekommen (C. r. **123,** 113; Ch. C. **96,** II, 467. Vergl. auch L. Franck, Stahl und Eisen **16,** 585: Ch. C. **96,** II, 573). Umgehämmerter, ungewalzter Stahl scheint deutliche Diamantoktaëder, gehämmerter Stahl scharfe Diamantsplitter zu liefern.

Nach Rousseau entsteht schwarzer Diamant neben Graphit unter Atmosphärendruck, wenn Acetylen bei T. zwischen 2000 und 3000° im elektrischen Funken zers. wird (C. r. **117,** 164; Ch. C. **93,** II, 351). — Eine kritische Erörterung der für die Kryst. des C günstigen Bedingungen siehe bei Borchers (Z. Elektroch. **3,** 393).

Identifizirung des Diamanten. Eigenschaften. Zur sicheren Identifizirung des Diamanten ist nach Moissan neben der Feststellung seines optischen Charakters und seines SG. (3,5) der quantitative Nachweis, dass wirklich Kohlenstoff vorliegt, erforderlich. Als chemische Reaktionen für die Unterscheidung von anderen sehr harten Körpern, welche wie Siliciumkarbid und zahlreiche andere Karbide, Borate u. s. w. Rubin und sogar weichere Diamantmodifikationen zu ritzen vermögen, dienen die Unangreifbarkeit des Diamanten im Cl- und HF-Strome bei 1200°, sowie in schmelzendem $KHSO_4$, sowie die Widerstandsfähigkeit gegen $KClO_3$ und HNO_3, welches Gemisch alle anderen C-Modifikationen zersetzt, während durch Schmelzen mit Alkalikarbonaten bei 1000 bis 1200° sämmtliche Diamantvarietäten unter CO-Bildung oxydirt werden (Moissan, A. ch. [7] **8,** 466; Ch. C. **96,** II, 527).

Ueber die Isolirung der in der blauen Erde vom Kap und im brasilianischen Diamantsand vorkommenden mikroskopischen Diamanten siehe Moissan (l. c.)

Diamant verwandelt sich beim Erhitzen im elektrischen Funken in Graphit, siehe Moissan (C. r. **117,** 423; Bl. [3] **11,** 998; Ch. C. **93,** II, 909).

Unter der Einwirkung von Induktionsströmen im Vakuum zeigen Diamanten lebhafte Phosphorescenz und bedecken sich mit einer dünnen Schicht von Graphit. Nach jahrelangem Aufbewahren nehmen aber so behandelte Diamanten wieder hellere Färbung an (Crookes, Ch. N. **74,** 39; Ch. C. **96,** II, 528). Vergl. hierzu Moissan (C. r. **124,** 653; Ch. C. **97,** I, 900).

Graphit.

Als Graphit wird nach Berthelot und Moissan eine meist krystallinische Modifikation des Kohlenstoffs bezeichnet, deren SG. nahezu gleich 2,2 ist und die durch $KClO_3$ und rauchende HNO_3 zu Graphitsäure oxydirt wird. Weiter kann man unterscheiden zwischen aufblähenden und nicht aufblähenden Varietäten. (Vergl. weiter unten.) — Die künstlichen Graphite sind amorph oder krystallinisch, ihr SG. schwankt zwischen 2 und 2,5, ihre Entzündungs-T. in O beträgt nahezu 660°. Während ein im elektrischen Ofen dargestellter Graphit frei ist von H-Verbindungen, enthalten aus Gusseisen durch Säuren isolirte Graphite H- und O-Verbindungen. Die Graphite sind um so widerstandsfähiger gegen Oxydationsmittel, je höher ihre Darstellungs-T. liegt (Moissan, A. ch. [7] **8,** 306; Ch. C. **96,** II, 466).

Bildung, Darstellung und Eigenschaften. Nach Moissan (C. r. **119,** 976; Ch. C. **95,** I, 355; A. ch. [7] **8,** 466; Ch. C. **96,** II, 527) ist der Graphit die bei höchster T. beständige Form des Kohlenstoffs: jede Kohlenstoffmodifikation geht bei hinreichender T.-Erhöhung in Graphit, amorphen oder krystallinischen, über ohne sich vorher zu verflüssigen. Zur Graphitbildung führt insbesondere die Vergasung von C im elektrischen Ofen, die Krystallisation von C aus geschm. Metallen, die Zersetzung von Kohlenwasserstoffen bei hoher T. (siehe unter „Amorpher Kohlenstoff“ und unter „Acetylen“) und die Einwirkung des elektrischen Funkens auf Diamant (s. d.).

Die spezifische Wärme des Graphits wächst oberhalb 1000° nach der Formel $C_0^t = 0{,}355 + 0{,}000006\ t$ (Violle, C. r. **120,** 868; Ch. C. **95,** I, 1052).

Gewisse Graphite blähen sich, wenn man sie nach der Behandlung mit rauchender HNO_3 oder mit $KClO_3$ und HNO_3 glüht, zu wurmähnlichen Gebilden auf; andere geben diese Reaktion nicht. Luzi (B. **24,** 4085) nennt erstere Graphite, letztere Graphitite.

Moissan (C. r. **116,** 608; Bl. [3] **11,** 837; Ch. C. **93,** I, 852) fand, dass man die sich aufblähende Varietät erzeugen kann, indem man geschmolzenes Gusseisen schnell in Wasser abkühlt, oder besser, indem man geschmolzenes Platin im elektrischen Ofen mit Kohle sättigt und nach dem Erkalten das Platin herauslöst. Es bleiben hexagonale Tafeln vom SG. 2,06—2,08, mit ca. 99 % C-Gehalt. Die Ursache des Aufblähens beruht nach Moissan auf einer plötzlichen Gasentwickelung.

Nach Moissan (C. r. **120,** 17; Ch. C. **95,** I, 419) sind die aus metallischem Schmelzflusse erhaltenen Graphite aufblähende, während die durch Verflüchtigung des C im elektrischen Lichtbogen gewonnenen nicht aufblähen. Da natürliche Graphite verschiedener Provenienz ebenfalls diese Unterschiede zeigen, so lassen sich aus dem Verhalten derselben gegen HNO_3 Rückschlüsse auf ihre natürliche Bildungsweise machen. — Ueber die Graphite aus schmelzendem Eisen siehe Moissan (C. r. **119,** 1245). — Ueber die physikalischen Eigenschaften des aus Metallen nach Abscheidung mit Säuren erhaltenen Graphits siehe Warren (Ch. N. **69,** 291; Ch. C. **94,** II, 191). — Das Verhalten natürlicher Graphite gegen ein Gemisch von $KClO_3$ und sehr konz. HNO_3 (Monohydrat) und gegen HNO_3 allein siehe Moissan (C. r. **121,** 538, 540; Ch. C. **95,** II, 1013, 1014).

Weinschenk (Z. Kryst. **28,** 291) erklärt das verschiedene Verhalten der Graphite gegen rauchende HNO_3 aus ihrer verschiedenen Struktur; während nämlich die „aufblähenden“ Graphite gewöhnlich dünntafelig und stark aufgeblättert sind, so dass sie die oxydirende Säure aufsaugen, stellen die „Graphitite“ meist kompakte Linsen mikroskopischer Individuen dar.

Graphitsäure, Graphitoxyd. Die durch Oxydation von aufblähendem und nicht aufblähendem Graphit — Graphit und Graphitit — erhaltenen Graphitsäuren sind nach Weinschenk krystallographisch durchaus identisch; die gelben Blättchen der Graphitsäure sind hexagonal und wahrscheinlich Pseudomorphosen nach Graphit (Z. Kryst. **28,** 291).

Darstellung. Während man nach den älteren Verfahren, welche auf der Einwirkung von $KClO_3$ und rauchender HNO_3 auf Graphit beruhen, nur kleine Mengen Graphit ausserordentlich langsam zu Graphitsäure oxydiren kann und dabei Explosionen zu befürchten hat, beschleunigt Moissan (C. r. **119,** 976; **121,** 538) die Oxydation durch Anwendung von wasserfreier Salpetersäure (Monohydrat). — Staudenmaier verwendet eine Mischung von konz. H_2SO_4 und konz. HNO_3 (SG. 1,4), je 500 ccm auf 25 g Graphit, und trägt allmählich 450 g $KClO_3$ ein; wenn sich eine Probe des Produktes mit $KMnO_4$ rein gelb färbt, so giesst man in Wasser und dekantirt. Der grüne Rückstand wird auf dem Wasserbade mit einer Lsg. von 7 g $KMnO_4$ in 120 ccm mit verd. H_2SO_4 versetztem Wasser erh.; das überschüssige $KMnO_4$ wird mit H_2O_2 reduzirt und die Graphitsäure mit Salpetersäure (1,28), dann mit Alk. und Ae. ausgewaschen (Staudenmaier, B. **31,** 1481; **32,** 1394).

Verhalten der Graphitsäure beim Erh., gegen Alkalien, gegen rauchende HJ, gegen Schwefelsäure siehe Staudenmaier (B. **32,** 2824). Die Graphitsäure bildet keine Salze.

Die krystallographischen Untersuchungen von Weinschenk (l. c.) und die chemischen von Staudenmaier lassen die Einheitlichkeit des „Graphitsäure“ genannten Produktes sehr zweifelhaft erscheinen.

Amorpher Kohlenstoff.

Darstellung. Amorpher C bei niedriger T. und unter Atmosphärendruck dargestellt, ist niemals rein. 1. Lampenruss — aus Petroleum — mit Alk. und Ae. gewaschen und im Vakuum bei der T. des erweichenden Glases getrocknet, enthielt 93,21—92,86% C, 0,22—0,34% Asche und 1,04—1,20% Wasserstoff. SG. 1,76. Durch Erh. des amorphen C, d. h. durch Polymerisation, wird die Verbrennungs-T. und die Widerstandsfähigkeit gegen die oxydirende Wirkung von Chromsäure-Schwefelsäure mit der Zeit und der T. gesteigert. 2. Kohlenstoff, durch Verbrennen von Acetylen oder durch Explosion mittelst einer Zündkirsche aus Knallquecksilber gewonnen, enthält durchschnittlich 92% C; der durch Explosion gewonnene ist widerstandsfähiger als der durch Verbrennen erhaltene. 3. Die Einwirkung von rauchender H_2SO_4 auf Stärke und die von Eisenchlorid auf Anthracen liefert schwarze huminsäureartige Substanzen. 4. Die langsame Zers. von C_2J_4 durch das Licht, den elektrischen Strom oder durch Reduktionsmittel liefert jodhaltige oder durch das Reduktionsmittel verunreinigte Produkte (Moissan, A. ch. [7] **8,** 289; Ch. C. **96,** II, 466).

Bei der Elektrolyse von H_2SO_4 zwischen C-Elektroden unter bestimmten Bedingungen löst sich C in der Säure auf und kann aus dieser Lsg. auf einer Platinkathode als solcher niedergeschlagen werden (Coehn, Z. Elektroch. **2,** 541, 616; Vogel, ibid. S. 581).

Eigenschaften. Kohle verflüchtigt sich im elektrischen Ofen ohne zu schmelzen und geht bei der Kondensation der Dämpfe in Graphit über. Verdampft man zugleich Silicium, so vereinigen sich die

Dämpfe desselben mit denen des C zu SiC (Moissan, C. r. **116,** 1429; **119,** 776; A. ch. [7] **9,** 133; Ch. C. **93,** II, 410; **95,** I, 144; **96,** II, 702).

Die Platinmetalle Pt, Rh, Pd, Ir nehmen, wenn sie im elektrischen Ofen mit Kohleelektroden geschmolzen werden, C auf, den sie vor dem Erstarren wieder als Graphit abscheiden. Karbide werden dabei nicht gebildet (Moissan, C. r. **123,** 16; Ch. C. **96,** II, 416).

Verhalten gegen Gase. (Vergl. auch unter Methan, Aethan, Acetylen, Aethylen, CO und CO_2.) Bei der Oxydation von Kohle (Heizkoks) im Luftstrom liegt der Beginn der Bildung von CO_2 bei ungefähr 400°, das Maximum der CO_2-Bildung bei 700°; bis dahin entstehen nur geringe Mengen CO; oberhalb 700° nimmt die CO-Menge zu, die CO_2-Menge ab bis 995°, wo nur noch CO auftritt. CO ist also bei 1000° das einzige Oxydationsprodukt der Kohle (Ernst, J. pr. [2] **48,** 31).

In einem Gemisch von O, N und CO verbrennt C bei 500° zu CO_2; in einem Gemisch von 20% CO und 80% O bildet sich auch CO, indem die Bildungswärme der CO_2 eine Reduktion der CO_2 durch den Kohlenstoff ermöglicht (Dixon, Proc. Soc. **15,** 118; Soc. **75,** 630; Baker, Phil. Trans. **179,** A, 571; Ch. C. **99,** II, 86). Im geschlossenen Rohr absorbirt C den Luftsauerstoff bei 160—200° vollständig (Broockmann, J. Gasbel. **42,** 764). — Bei der Einwirkung von H auf C bei 1200° entsteht nur CH_4, im Lichtbogen auch C_2H_6 und C_2H_2. Ueber die Gleichgewichtsverhältnisse dieser Reaktion siehe Bone und Jerdan (Ch. N. **73,** 151; **74,** 268; Soc. **71,** 41; Ch. C. **96,** I, 990; **97,** I, 24; Proc. Soc. **17,** 162; Ch. C. **1901,** II, 394). — Werden Chlorgas und Wasserdampf über auf schwache Rothglut erhitzte Kohle (Koks oder Holzkohle) geleitet, so bildet sich quantitativ HCl und zwar nach Lorenz (Z. anorg. Ch. **10,** 74) nach der Gleichung

$$2\,Cl + H_2O + C = 2\,HCl + CO,$$

dagegen nach Naumann und Taylor (B. **30,** 347) nach

$$2\,Cl_2 + 2\,H_2O + C = 4\,HCl + CO_2$$

(siehe auch Naumann, Z. angew. Ch. **1897,** 197).

Ueber die Angreifbarkeit von Kohlenstoff (Graphit, Retortenkohle, Holzkohle) durch Schwefelsäure bei niedriger T. siehe Berthelot (A. ch. [7] **14,** 206; Ch. C. **98,** II, 171).

Bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Holzkohle fand Verneuil (C. r. **118,** 195; Ch. C. **94,** I, 467) im Rückstande nach der Entwickelung der SO_2 Mellithsäure und Benzolpentakarbonsäure, Giraud konstatirte bei derselben Reaktion ein Sublimat von Pyromellithsäureanhydrid (Bl. [3] **11,** 389; Ch. C. **94,** I, 1081).

Steinkohle. Die schwarz färbende Substanz in Anthrazit und Steinkohle ist nicht reiner C, sondern besteht aus O- und H-haltigen Kohlenstoffverbindungen (Luzi, B. H. Z. **52,** 95). — Steinkohlen enthalten stets unges. Verbindungen, die O aufnehmen, wodurch der Werth der Kohle zurückgeht. Feuchtigkeit begünstigt die Oxydation (Fischer, Z. angew. Ch. **1899,** 787). — Veränderungen der Steinkohle unter Wasser (Arth, Bl. [3] **11,** 619; Ch. C. **94,** II, 395). — Die im Kohlestaub eingeschlossenen Gase (Bedson, Ch. C. **93,** II, 1010). — Wie

grossen Schwankungen die Zusammensetzung aus demselben Schachte geförderter Kohle unterliegt, zeigen Untersuchungen von Fischer (Z. angew. Ch. **1894,** 605). Für die Proben aus zwei Schächten ergaben sich folgende Werthe:

	Asche	C	S	H	N	O
I.	1,2—8;	83,8—85,3;	0,4—2,0;	4,7—5,2;	1,3—1,9;	8,0—10,0
II.	1,1—7,9;	80,7—85,2;	0,6—3,3;	4,9—5,2;	1,3—1,7;	8,2—13,1.

Ueber vanadiumhaltige Steinkohle siehe Kyle (Ch. N. **66,** 211; Ch. C. **92,** II, 937) und Mourlot (C. r. **117,** 546; Ch. C. **93,** II, 1102).

Thierkohle. Ueber oxydirende Eigenschaften der Thierkohle siehe Dupouy (Pharm. C. H. **38,** 705); Glasenapp (Z. angew. Ch. **1898,** 617, 665).

Bei der Umwandlung des Holzes in Kohle durch Erh. unter Luftabschluss steigt der Gehalt an C proportional der T., doch ist die wachsende C-Menge weniger eine Folge der erhöhten T. als des gleichzeitig wachsenden Druckes; denn bei gewöhnlichem Druck wird nie (auch bei Rothglut nicht) eine 78% C übersteigende Kohle gewonnen (Stein, Magy. ch. folyoirat **6,** 39; Geolog. Centralblatt **1,** 607; Ch. C. **1901,** II, 950).

Kohlenstoff und Wasserstoff.

Methan CH_4.

Vorkommen. In den Petroleumdistrikten der Vereinigten Staaten häufig in den fliessenden Gewässern aufsteigend; ein in einem Nebenflusse des Ohio aufgefangenes Gas enthielt 93% CH_4 neben CO_2 und N (Phillips, J. Am. Ch. Soc. **1895,** 801; Ch. C. **95,** II, 1065).

Bildung. Während die Mehrzahl der Karbide mit Wasser Acetylen liefert, werden Aluminiumkarbid und Berylliumkarbid unter Bildung von CH_4 zersetzt (Moissan, Bl. [3] **11,** 1012; **15,** 1285; Lebeau, C. r. **121,** 498). CH_4 entwickeln auch neben anderen Kohlenwasserstoffen Thorium- und Urankarbid (Moissan, Etard, A. ch. [7] **12,** 429; Moissan, Bl. [3] **17,** 15) und Mangankarbid (Moissan, C. r. **122,** 423).

Klassifikation der Karbide nach den Produkten ihrer Zersetzung mit Wasser siehe Moissan (C. r. **122,** 1462; Ch. C. **96,** II, 342) und Berthelot (C. r. **132,** 281; A. ch. [7] **22,** 464; Ch. C. **1901,** I, 610).

Bildung bei der Einwirkung von H auf Kohlenstoff beim Erh. (Bone und Jerdan, Ch. N. **73,** 151; Ch. C. **96,** I, 990) bei 1200° und im elektrischen Lichtbogen (Ch. N. **74,** 268; Soc. **71,** 41; Ch. C. **97,** I, 24; Proc. Soc. **17,** 162; Ch. C. **1901,** II, 394).

Bildung durch Einwirkung von Hg auf CH_2J_2 neben Aethan (Thomas, C. r. **132,** 1118; Ch. C. **1901,** I, 1264).

Eigenschaften. Bildungswärme aus den Elementen 18,7 Cal. Verbrennungswärme bei konst. Druck 213,5 Cal. (Berthelot und

Matignon, C. r. **116,** 1333; A. ch. [6] **30,** 547; Ch. C. **93,** II, 252). — Sied. des flüss. CH_4 —152,5° bei 749 mm (Ladenburg und Krügel, B. **32,** 1818). — Molekulare Zersetzungswärme bei konst. Volum 19000 Cal., bei konst. Druck 18420 Cal. (Mixter, Am. J. Sc. [4] **12,** 347; Ch. C. **1901,** II, 1250).

Verhalten bei der Explosion mit einer ungenügenden Menge O (Bone und Cain, Ch. N. **70,** 264; Ch. C. **95,** I, 10). — Verbrennbarkeit des mit grossen Mengen Luft verdünnten Methans (Gautier, C. r. **130,** 1353; Ch. C. **1900,** II, 15).

CH_4 wird von rauchender H_2SO_4 in beträchtlicher Menge absorbirt (Worstall, J. Am. Soc. **21,** 245; Ch. C. **99,** I, 967).

Aethan C_2H_6.

Bildung. Reines Aethan erhält man durch Ueberleiten eines Gemenges aus gleichen Vol. C_2H_4 und H über frisch reduzirtes auf 150° erh. Nickel (Sabatier und Senderens, C. r. **124,** 1358; Ch. C. **97,** II, 257); besser noch durch Ueberleiten von C_2H_2, gemischt mit einem grossen Ueberschusse von Wasserstoff über Platinschwarz bei gew. T. (Sabatier und Senderens, C. r. **131,** 40; Ch. C. **1900,** II, 312). Vergl. unter Aethylen und Acetylen. — Aus CH_2J_2 durch Einwirkung von Hg neben CH_4 (Thomas, C. r. **132,** 1118; Ch. C. **1901,** I, 1264). — Bildung aus C_2H_4 und H bei Gegenwart von Platinmohr siehe unter Aethylen (Harbeck und Lunge).

Eigenschaften. Dichte im tropfbaren Zustande bei 0° 0,466, bei 10,5° 0,396; Dampfspannungen:

Temperatur:	—89,5°	—31°	—20°	—11°	0°	+15°	+34,5°
Dampfspannung:	0,95	11,0	14,5	18,3	23,3	32,3	50

Kritische Daten. $\vartheta = +34°$; $\pi = 52{,}2$ Atm.; Sied. = —89,5° bei 735 mm (L. Meyer), — 93° bei 760 mm (Olszewski), —85,4° bei 749 mm; S. — 171,4° (Ladenburg und Krügel) (L. Meyer, B. **27,** 2767; Olszewski, ibid. 3305; vergl. Hainlen, A. **282,** 229; Ladenburg und Krügel, B. **32,** 1818). — Verhältniss der spezifischen Wärmen: $\frac{c_p}{c_v}$ (Methode Clément und Desormes) 1,213; (Methode Kundt-Warburg) 1,225 (Daniel und Pierron, Bl. [3] **21,** 801; Ch. C. **99,** II, 820). — Verbrennungswärme bei konst. Vol. 370,9 Cal.; bei konst. Druck 372,3 Cal. Bildungswärme aus den Elementen 23,3 Cal. (Berthelot und Matignon, C. r. **116,** 1333; A. ch. [6] **30,** 547; Ch. C. **93,** II, 252).

Aethan wird von rauchender H_2SO_4 in beträchtlicher Menge absorbirt (Worstall, J. Am. Soc. **21,** 245; Ch. C. **99,** I, 967). Vergl. unter Methan.

Aethylen C_2H_4.

Darstellung durch Einwirkung von Wasser auf ein Gemisch von Bariumkarbid mit Bariumsilicid, indem der aus dem Silicid frei werdende H das aus dem Karbid gebildete C_2H_2 hydrirt (Tucker und

Moody, Ch. Soc. Ind. **20,** 971; Ch. C. **1901**, II, 1200). — Ersatz der Schwefelsäure bei der gewöhnlichen Darstellung aus Alk. durch Phosphorsäure (Newth, Proc. Ch. Soc. **17,** 147; Soc. **79,** 115; Ch. C. **1901,** II, 177). — Aus Alk. und Borsäure erhält man ein reines von leichter kondensirbaren Beimengungen freies Aethylen (Villard, A. ch. [7] **10,** 39).

Eigenschaften. SG. des flüss. C_2H_4 0,6095 (Ladenburg und Krügel, B. **32,** 1415); Sied. bei 756,9 mm — 102,65; bei 760 mm — 105,4°; S. bei 760 mm — 169° (Ladenburg und Krügel, B. **32,** 46, 1415, 1418). — Verbrennungswärme bei konst. Vol. 340,05 Cal. (Berthelot und Matignon), 344,6 Cal. (Mixter), bei konst. Druck 341,1 Cal. (Berthelot und Matignon), 345,8 Cal. (Mixter); Bildungswärme aus den Elementen: — 14,6 Cal. (Berthelot und Matignon) (Berthelot und Matignon, C. r. **116,** 1333; A. ch. [6] **30,** 547; Ch. C. **93,** II, 252; Mixter, Am. J. Sc. [4] **12,** 347; Ch. C. **1901,** II, 1250). — Dampfspannungen von — 104° bis 9,9° (Villard, A. ch. [7] **10,** 395).

Die Maximalabsorption von C_2H_4 durch CuCl-Lsg. entspricht dem Verhältniss 1 CuCl : 0,17 C_2H_4 (Berthelot, A. ch. [7] **23,** 32; Ch. C. **1901,** I, 1194).

Einfluss der dunkeln elektrischen Entladung (Losanitsch und Jovitschitsch, B. **30,** 138); Oxydation durch $KMnO_4$ (V. Meyer und Saam, B. **30,** 1939).

Die Einwirkung von C_2H_4 auf fein vertheiltes Nickel liefert bei 325° neben C ein Gasgemenge, bestehend aus 10% H, 30% CH_4 und 60% C_2H_6: 1. $3C_2H_4 = C_2 + 2C_2H_6$, 2. $2C_2H_6 = 3CH_4 + C$, 3. CH_4 zers. sich langsam in C und H. Beim Ueberleiten eines Gemenges von gleichen Vol. C_2H_4 und H über frisch reduzirtes auf 30—45° erw. Ni bildet sich Aethan (s. d.) (Sabatier und Senderens, C. r. **124,** 1358; **131,** 267; Ch. C. **97,** II, 257; **1900,** II, 465).

Bei der Einwirkung von C_2H_4 und H auf frisch reduzirtes Kobalt bei 100—150° bilden sich höhere Methankohlenwasserstoffe, mit Eisen tritt erst oberhalb 180° eine Reaktion ein; mit Cu bei 180°; es bildet sich dabei im Wesentlichen nur Aethan, erst bei 300° beginnt die Bildung höherer flüss. Kohlenwasserstoffe (Sabatier und Senderens, C. r. **130,** 1761; Ch. C. **1900,** II, 240). Auf Platinschwarz wirken Aethylen und Wasserstoff ein wie auf Acetylen (s. d.), doch verläuft die Reaktion erst oberhalb 180° regelmässig. Auf Platinschwamm wirkt das Gemisch nicht (Sabatier und Senderens, C. r. **131**, 40; Ch. C. **1900,** II, 312).

C_2H_4 vereinigt sich bei Gegenwart von Platinmohr schon bei 18° mit Wasserstoff vollständig zu Aethan; bei 100° wirkt Benzoldampf nicht störend auf diese Reaktion; dagegen wird sie durch CO völlig gehindert, indem die Kontaktsubstanz unwirksam wird (Harbeck und Lunge, Z. anorg. Ch. **16,** 26, 50).

Die T. der beginnenden Verbrennung mit palladinirtem Kupfer liegt bei 240—250°. Verbrennungsgeschwindigkeit (Campbell, Am. **17,** 681; Ch. C. **96,** I, 19).

C_2H_4 wird beim Aufbewahren über Wasser theilweise zu CO_2 oxydirt (Zaloziecki, Z. angew. Ch. **1896,** 524).

Acetylen-C_2H_2.

Bildung und Darstellung. Die Mehrzahl der Karbide zers. sich bei Einwirkung von Wasser unter Bildung von Acetylen. (Ausnahmen siehe unter Methan.) Maquenne (C. r. **115,** 558; A. ch. [6] **28,** 257; Ch. C. **92,** II, 964) stellte C_2H_2 zuerst aus Bariumkarbid BaC_2 dar, Moissan (C. r. **118,** 501; Ch. C. **94,** I, 719) aus reinem kryst. Calciumkarbid mit Wasser nach: $CaC_2 + H_2O = C_2H_2 + CaO$ oder mit absol. Alk. nach: $CaC_2 + 2C_2H_5OH = C_2H_2 + Ca(C_2H_5O)_2$. — Für die technische Darstellung des Acetylens zu Beleuchtungszwecken (vergl. Ahrens, „Das Acetylen in der Technik“, Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge, Bd. IV, S. 203) kommt nur die Einwirkung von Wasser auf technisches Calciumkarbid in Betracht (s. d.). Das so erhaltene Gas enthält bis zu 4% Verunreinigungen, nämlich H_2S, H_3P, H_3As, NH_3, CO, H, N und O. 100 g reines Karbid sollen theoretisch 40,625 g reines C_2H_2 liefern; das technische Karbid ergibt natürlich eine bedeutend geringere Gasausbeute, doch soll dieselbe nicht unter 30 g sinken (Lunge und Cederkreutz, Z. angew. Ch. **1897,** 651). Zur Bestimmung der Gasausbeute wird das Gas über konz. NaCl-Lsg. aufgefangen (siehe Löslichkeit des Acetylens), nachdem es eine Hypochloritlsg. passirt hat, in der S, P und As oxydirt werden (Lunge und Cederkreutz) (Fuchs und Schiff, Ch. Z. **21,** 875). — Eine Bestimmungsmethode des Acetylens gründet Chavastelon (C. r. **125,** 245; Ch. C. **97,** II, 540) auf die Bestimmung der HNO_3, die nach der Gleichung:

$$C_2H_2 + 3AgNO_3 = C_2Ag_2 . AgNO_3 + 2HNO_3$$

gebildet wird.

Reinigung des technischen Acetylens. Aus der grossen Reihe der Vorschläge seien folgende hervorgehoben: 1. Verfahren von Frank (D.R.P. 99490). Das Gas wird durch saure reduzirbare Metallsalzlösungen $CuCl_2$, $FeCl_3$ oder mit diesen Salzen getränktes Kieselguhr geleitet. Vergl. Wolff (J. Gasbel. **41,** 683); Ahrens (Z. angew. Ch. **1899,** 777). — Durch Zusatz von Chloralkalien wird die Zersetzungsfähigkeit solcher Lsgn. für PH_3 erheblich erhöht und der Säurezusatz, der die Bildung explosiver Acetylen-Metallverbindungen verhüten soll, wird unnöthig (Göttig, B. **32,** 1879). — 2. Quecksilberchlorid in saurer Lsg. und Kalk (Bergé und Reychler, Bl. [3] **17,** 218; Ch. C. **97,** I, 632). — 3. Reinigung mit Chlorkalk (Lunge und Cederkreutz, l. c.) und Kalk (Rossel und Landriset, Z. angew. Ch. **1901,** 77; Wolff, Ch. C. **22,** 281). — 4. Bromwasser (Willgerodt, B. **28,** 2107). — 5. Essigsaure oder schwefelsaure Chromsäurelsg. (Ullmann und Goldberg, J. Gasbel. **42,** 198, 374). Vergl. auch die Kombination von saurer Kupfersulfatlsg. (Hempel) mit Chromsäure-Schwefelsäure (Mathews, J. Am. Soc. **22,** 106; Ch. C. **1900,** I, 789). — 6. Reinigung durch Waschen mit Salzlsgn. und Säuren unter —10° (Pictet, D.R.P. 97110). Ueber NH_3 im technischen C_2H_2 siehe Bamberger (Z. angew. Ch. **98,** 720).

Physikalische Eigenschaften. Reines C_2H_2 besitzt einen angenehm ätherischen Geruch; es ist im reinen Zustande weniger

giftig als Leuchtgas (Rosemann, Arch. exp. Pathol. **36,** 178; Ch. C. **95,** II, 998; vergl. Gréhant, Berthelot und Moissan, C. r. **121,** 564; Ch. C. **95,** II, 998). — Oliver (Acet. in Wissensch. u. Ind. **1898,** 147). Sied. — 83,8° (Ladenburg und Krügel, B. **32**, 1818); Erstarrungspunkt — 85°, S. — 81°. — Dampfspannungen:

Temperatur	Druck	Temperatur	Druck
— 90° fest	0,69 Atm.	— 23,8°	13,2 Atm.
— 85°	1,00 „	0°	26,05 „
— 81° S.	1,25 „	+ 5,8°	30,03 „
— 70° flüssig	2,22 „	+ 11,5°	34,8 „
— 60°	3,55 „	+ 15,0°	37,9 „
— 50°	5,30 „	+ 20,2°	42,8 „
— 40°	7,70 „	—	—

Die Krystalle des Acetylens wirken nicht auf polarisirtes Licht (Villard, C. r. **120,** 1262; Ch. C. **95,** II, 155).

Verhältniss der spez. Wärmen $\frac{C_p}{C_v} = 1,26$ (Maneuvrier und Fournier, C. r. **124,** 183; Ch. C. **97,** I, 402).

Bildungswärme aus den Elementen 58,1 Cal.; molekulare Verbrennungswärme bei konst. Druck 315,7 Cal. (Berthelot und Matignon, C. r. **116,** 1333; A. ch. [6] **30,** 547; Ch. C. **93,** II, 252), 313,8 Cal. (Mixter), bei konst. Vol. 311,7; molekulare Zersetzungswärme 53,3 (Mixter, Am. J. Sc. [4] **12,** 347; Ch. C. **1901,** II, 1250).

In flüssiger Luft erstarrt C_2H_2 sofort krystallinisch (Ladenburg, B. **31,** 1968). — Das elektrische Leitvermögen einer wässerigen C_2H_2-Lsg. ist äusserst gering; C_2H_2 ist danach eine der schwächsten Säuren (Bredig und Usoff, Z. Elektroch. **3,** 116; siehe auch Jones und Allen, Am. **18,** 375, 623; Ch. C. **96,** II, 5; Harpf, Ch. Z. **20,** 439).

Chemisches Verhalten. Explosion. Bei Atmosphärendruck verbreitet sich eine an einem Punkte durch den Funken oder den Zünder bewirkte Zersetzung nicht durch das Gas. Bei einem Drucke über 2 Atm. zeigt dagegen das Acetylen die Eigenschaften explosiver Gemische. Bei der Explosion bildet sich pulverige voluminöse Kohle und es entwickelt sich reiner H. Die T. bei der Explosion wird auf ca. 2750° berechnet. Die Explosionskraft des Acetylens ist ungefähr so gross wie die von Schiessbaumwolle. Gegen die Einwirkung mechanischer Erschütterungen — Stoss, Schlag — ist Acetylen ganz unempfindlich (Berthelot und Vieille, C. r. **123,** 523; Ch. C. **96,** II, 917; C. r. **124,** 1000; Ch. C. **97,** II, 19; C. r. **128,** 777; A. ch. [7] **17,** 297, 303; Ch. C. **99,** I, 1018).

Bei einer Steigerung des Druckes von 5 auf 30 Atm. wächst die Schnelligkeit der Explosionsverbreitung von 1000 m in der Sek. auf 1600 m (Berthelot und Le Chatelier, C. r. **129,** 427; A. ch. [7] **20,** 15; Ch. C. **99,** II, 601). — Mixter fand, dass bei der Zersetzung des C_2H_2 in C und H durch Explosion in geschlossenen Röhren auch

unter dem stärksten Druck stets ein Theil des Gases unzersetzt bleibt; bei Gegenwart von N bildet sich auch HCN (Am. J. Sc. [4] **9,** 1; **10,** 299; Ch. C. **1900**, I, 504; II, 1007).

Nach Clowes (J. Soc. Ind. **15,** 418; Ch. C. **96,** II, 342) können Gemische von 3—82 % Acetylen mit Luft durch Erhitzung zur Explosion gebracht werden; Luft muss mindestens 3 % C_2H_2 enthalten, ehe Entzündung eintreten kann; sind 22 % C_2H_2 zugegen, so beginnt sich bei der Explosion C abzuscheiden (Ch. N. **74,** 188; Ch. C. **96,** II, 1007). Vergl. auch Lebrun (Rev. chim. anal. appl. **5,** 252; Ch. C. **97,** II, 332).

Ueber die Explosion von Acetylen-Luftmischungen siehe auch Gerdes in Glaser's Ann. f. Gew. u. Bauwesen **1898,** H. 6.

Ein Gemisch von 1 Vol. C_2H_2 und 9 Vol. Luft ruft nach Gréhant (C. r. **122,** 832; Ch. C. **96,** I, 1094) die stärkste Explosion hervor; eine in C_2H_2-Atmosphäre stattfindende Explosion von Kupferacetylid theilt sich dem Acetylen nicht mit (Freund und Mai, Ch. C. **99,** I, 410).

Die Zersetzungstemperatur des C_2H_2 ist 780°, bei Gegenwart von Kupferpulver tritt Zersetzung schon bei 400 bis 500° ein; dabei scheidet sich der Kohlenstoff in glänzenden Graphitkrystallen ab; findet aber die Einwirkung unterhalb 250° statt, so bildet sich kein Graphit, sondern eine leichte hellbraune nicht explosive Verbindung, die C, H und Cu enthält (Erdmann und Köthner, Z. anorg. Ch. **18,** 48).

Ueber Acetylengasexplosionen bei Benutzung von Kupfergasometern siehe Pollacci (L'Orosi **32,** 397; Ch. C. **1900,** I, 954); Gigli (Ch. Z. **24,** 37, 458); Kiesewalter (Ch. Z. **24,** 264).

Wird C_2H_2 mit weniger als dem eigenen Vol. O zur Explosion gebracht, so entsteht hauptsächlich CO und H nach

$$C_2H_2 + O_2 = 2CO + H_2,$$

der Ueberschuss an C_2H_2 zerfällt in C und H; CH_4 tritt nicht auf wie unter gleichen Bedingungen bei der Explosion des Aethylens (Bone und Cain, Soc. **71,** 26; Ch. N. **70,** 264; Ch. C. **95,** I, 10).

Verbrennung des Acetylens. Eine Mischung von Luft mit C_2H_2 (unter 7,74 %) verbrennt vollkommen zu CO_2 und Wasser; bei einem Gehalte der Mischung bis 17,37 % C_2H_2 entsteht CO_2, CO, H_2O und H; ist noch mehr C_2H_2 zugegen, so bleibt ein Theil unverbrannt und es entsteht CO, H und C. Die Entflammungs-T. ist 480°, also niedriger als die der meisten brennbaren Gase (600°). Die Verbrennungs-T. dagegen ist ausserordentlich hoch (Le Chatelier, C. r. **121,** 1144; Ch. C. **96,** I, 361). — Eine Acetylen-Luftmischung liefert bei der Verbrennung im Gebläse eine T., bei der Nickel und Gold schmelzen (Bourgerel, Mon. scient. [4] **14,** II, 669; Ch. C. **1900,** II, 1008). Schmelzen von Quarz (Nichols, J. Franklin Inst. **150,** 356; Ch. C. **1900,** II, 1226). Vergl. auch Lachman (Am. **22,** 39; Ch. C. **1900,** II, 602).

Lösungen von Acetylen. Acetylen ist sehr llösl. in Acetal, Methylal, Aethylacetat und besonders in Aceton. Bei 15° und 760 mm l. Aceton das 25-fache, bei 12 Atm. ca. das 300-fache, bei — 80°

und 760 mm das 2000-fache seines Volumens. — Ein glühender Platindraht bewirkt in dieser Lsg. keine Explosion; flüss. C_2H_2 verhält sich bei einem Druck von 1,3 Atm. ebenso (Claude, C. r. **124,** 626; **128,** 303; Ch. C. **97,** I, 800; **99,** I, 557). Ueber die verminderte Explosionsfähigkeit des in Aceton gel. C_2H_4 siehe auch Berthelot und Vieille (C. r. **124,** 988; A. ch. [7] **13,** 6; Ch. C. **97,** II, 18).

Löslichkeit von Acetylen in verschiedenen Flüssigkeiten. (Ccm gasf. C_2H_2 in 100 ccm Lösungsmittel.) Salzwasser 5, Wasser 110, Alkohol 600, Paraffin 150, Schwefelkohlenstoff 100, Fuselöl 100, Benzin 400, Chloroform 400, Essigsäure 600, Aceton 3100 (Acetylen in Wissensch. u. Ind. **1899,** 21).

Einwirkung von Acetylen auf Metalle. Beim Ueberleiten von C_2H_2 über fein vertheilte Metalle, die durch Reduktion mit H erhalten worden sind: Fe, Ni, Co und Platinschwamm, wird das Gas unter starkem Erglühen absorbirt; das Glühen tritt nicht ein, wohl aber die Absorption, wenn man das Gas mit N verdünnt. Es scheidet sich dabei eine fein vertheilte, metallhaltige Kohle ab und es bilden sich durch Kondensation des C_2H_2 Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzol, während sich H entwickelt (Moissan und Moureu, C. r. **122,** 1240; Ch. C. **96,** II, 78).

Nach Sabatier und Senderens ergibt die Einwirkung von C_2H_2 auf fein vertheiltes Nickel bei 300° Kohleabscheidung, H und CH_4. (Vergl. unter Aethylen und Aethan.) Fein vertheiltes Pt, Co, Fe bewirken nach denselben Autoren Verkohlung; es bilden sich zugleich Aethan, Aethylen, Benzolkohlenwasserstoffe und H (Sabatier und Senderens, C. r. **124,** 616; **131,** 267; Ch. C. **97,** I, 801; **1900,** II, 465). Ueber den Einfluss verschiedener T. bei dieser Reaktion siehe auch C. r. **131,** 187; Ch. C. **1900,** II, 528.

Beim Ueberleiten eines Gemisches von C_2H_2 mit einem grossen Ueberschuss von H über fein vertheiltes Fe, Cu, Ni oder Co entsteht ein unterhalb 140° siedendes flüss. Gemenge von Aethylen-, Methan- und Benzolkohlenwasserstoffen (Sabatier und Senderens, C. r. **128,** 1173; Bl. [3] **25,** 678; Ch. C. **99,** I, 1270); bei Anwendung von Platinschwarz bildet sich schon in der Kälte glatt Aethan; je mehr C_2H_2 das Gasgemisch enthält, desto mehr tritt an Stelle der Aethanbildung die Aethylenbildung in den Vordergrund. Oberhalb 180° entstehen höhere Methan- und Aethylenkohlenwasserstoffe. Bei zunehmendem Gehalt des Gasgemisches an Acetylen tritt Abscheidung von Kohle und Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen ein. Auf Platinschwamm wirkt das Gemisch nicht ein (Sabatier und Senderens, C. r. **131,** 40; Ch. C. **1900,** II, 312). — Die Einwirkung von C_2H_2 auf Kupferschwamm bei 240—250° ergibt nach Alexander (B. **32,** 2381) eine braune korkähnliche Masse eines hochmolekularen Kohlenwasserstoffes, der nach Sabatier und Senderens die Formel $(C_7H_6)_n$ hat (C. r. **130,** 250; Ch. C. **1900,** I, 504). Vergl. Erdmann und Köthner (Z. anorg. Ch. **18,** 48) und Gooch und Baldwin (ibid. **22,** 235).

Andere Zersetzungen. Acetylen wirkt bei der Elektrolyse in KOH oder H_2SO_4 anodisch depolarisirend; es bildet sich dabei im

ersteren Falle Ameisensäure, im letzteren Essigsäure (Coehn, Z. Elektroch. **7**, 681).

Reines trockenes C_2H_2 wird im direkten Sonnenlicht unter Abscheidung eines braunen Niederschlages zersetzt (Bone und Wilson, Proc. Ch. Soc. **1897/8**, Nr. 197, 155; Ch. C. **99**, I, 19); mit Cl tritt bei diffuser Belichtung Verbindung zu Acetylentetrachlorid $CHCl_2-CHCl_2$ ein, bei Gegenwart von O erfolgt heftige Explosion (Mouneyrat, Bl. [3] **19**, 448, 452; Ch. C. **98**, II, 174). — Ueberführung in Acetylentetrabromid durch Brom (Elbs und Newman, J. pr. [2] **58**, 245); Einwirkung von Br und $AlCl_3$ (Mouneyrat, Bl. [3] **19**, 500; Ch. C. **98**, II, 272).

Beim Einleiten in eisgekühlte rauchende H_2SO_4 geht Acetylen in Methandisulfosäure $CH_2(SO_3H)_2$ (Methionsäure) über. Beim Destilliren einer mit Wasser verd. Acetylen-Schwefelsäurelsg. bildet sich kein Krotonaldehyd (Muthmann, B. **31**, 1880). Vergl. Schroeter (B. **31**, 2189 und A. **303**, 114). Nach Schroeter ist das Hauptreaktionsprodukt die Acetaldehyddisulfosäure $OHCH-CH(SO_3H)_2$, durch deren Spaltung Methandisulfosäure und Ameisensäure gebildet werden.

Ueber Bildung von Acetylensulfonsäure und deren Ueberführung in Phenol, Berthelot (C. r. **127**, 908; **128**, 333; Ch. C. **99**, I, 204, 587). Nach Erdmann und Köthner (Z. anorg. Ch. **18**, 48) bildet sich Acetaldehyd, wenn man C_2H_2 durch eine siedende Lsg. von 3 Vol. konz. H_2SO_4 und 7 Vol. H_2O leitet; Zusatz von HgO befördert die Reaktion.

Die Einwirkung von HNO_3 auf C_2H_2 siehe Testoni und Mascurelli (Atti Accad. Linc. [5] **10**, I, 442; Ch. C. **1901**, II, 178), von HNO_3, $KMnO_4$ und CrO_3 Baschieri (Atti Accad. Linc. [5] **9**, I, 391; Ch. C. **1900**, II, 528). Mit verd. H_2O_2 bildet sich bei Gegenwart von etwas $FeSO_4$ bei 50—70° Essigsäure, daneben Acetaldehyd und Aethylalkohol (Cross, Bevan und Heiberg, B. **33**, 2015). Selenverbindungen werden unter Abscheidung von Se zersetzt (Bl. [3] **25**, 489; Ch. C. **1901**, I, 1389).

Anlagerungen. Acetylenhydrat $C_2H_2 \cdot 6H_2O$ analog $N_2O \cdot 6H_2O$ und $CO_2 \cdot 6H_2O$ und isomorph mit diesen Hydraten. Bildet sich beim Zusammenbringen von flüss. C_2H_2 und Wasser im geschlossenen Rohr in einer Kältemischung. Krystalle, die bei gew. Druck nur unter — 40° unzersetzt bleiben. Bildungswärme 15,4 Cal. Wärmeentwickelung bei der Umwandlung von 1 g H_2O in das Hydrat 0,143 Cal.

Dissociationsspannungen:

Temperatur	0°	4,6°	7°	9,6°	15°
Druck in Atm.	5,75	9,4	12,0	16,4	33,0

(Villard, C. r. **120**, 1262; A. ch. [7] **11**, 289; Ch. C. **95**, II, 155; **97**, II, 241).

Anlagerung von HClO und HBrO an C_2H_2 siehe Wittorf (J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 88; Ch. C. **1900**, II, 29); von CCl_4, $CHCl_3$, $C_2H_4Cl_2$, CH_3J, $CHBr_3$ und anderen Halogenverbindungen de Forcrand und Thomas (C. r. **125**, 109; Ch. C. **97**, II, 474).

Ueber Karbide sowie die durch Einwirkung von Acetylen auf Lsgn. von Kupfer, Silber und Quecksilber entstehenden Salze siehe unter den betreffenden Elementen.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Kohlenoxyd CO.

Darstellung. Aus Cyankalium und konz. H_2SO_4 bei gew. T. Das so hergestellte Gas ist frei von CO_2, enthält aber kleine Mengen HCN (s. d.) (Wade und Panting, Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. 190, 49; Soc. **73,** 255; Ch. C. **98,** I, 826).

Eigenschaften: SG. bezogen auf Luft 0,96716 (Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **62,** 204; Ch. C. **98,** I, 431). — Verbrennungswärme bei konst. Vol. 67,9, bei konst. Druck 68,2 Cal. Bildungswärme aus den Elementen 26,1 Cal. (Berthelot und Matignon, C. r. **116,** 1333; A. ch. [6] **30,** 547; Ch. C. **93,** II, 252). Ueber die elektromotorische Wirksamkeit des CO-Gases siehe Hoeper (Z. anorg. Chem. **20,** 419). Liversidge beobachtete an festem Kohlenoxyd dendritische Formen (Ch. N. **77,** 216).

Bei Kohlenoxyd-Luftmischungen liegt die Entflammbarkeit zwischen 15,9 und 74,5 Vol.-% in weiten Röhren (über 40 mm), bei engeren Röhren ist das Gebiet der Entflammbarkeit ein viel kleineres; in Röhren von 2,3 mm Weite erfolgt überhaupt keine Entflammung mehr, ebenso bei Drucken unter 80 mm (Le Chatelier und Boudouard, C. r. **126,** 1344; Ch. C. **98,** II, 83).

Bei der Oxydation von CO mittelst Fe_2O_3 (bei 445°) ist der Grad der CO_2-Bildung abhängig von der Erhitzungsdauer und der Gewichtsmenge des angewandten Oxyds (Boudouard, C. r. **128,** 98; Ch. C. **99,** I, 406). Die Anwendung von Nickel- oder Kobaltoxyd verkürzt die Dauer der Reaktion; bei 650° tritt Gleichgewicht ein, wenn das Gasgemisch 61% CO_2 und 39% CO enthält, bei 800° bei einem Gehalt von 7% CO_2 und 93% CO.

Reduzirt man umgekehrt CO_2 mit Kohle im geschlossenen Rohr bei 650° und bei 800°, so sind die erreichbaren Gleichgewichtszustände zwischen CO und CO_2 dieselben wie bei der Oxydation des CO bei denselben T. (Boudouard, C. r. **128,** 98, 307; Bl. [3] **21,** 269; C. r. **128,** 822, 1522; Ch. C. **99,** I, 406, 556, 962; **99,** II, 244). Ueber Gleichgewichte bei der Reduktion von CO_2 vergl. unter CO_2. — Theoretische Erörterungen über den Einfluss des Wassers auf die Verbrennung von CO siehe bei Martin (Ch. N. **81,** 25; Ch. C. **1900,** I, 394).

Bei der Verbrennung von CO mit palladinirtem CuO liegt die T. der beginnenden Verbrennung bei 100 bis 105°. Die Geschwindigkeit der Oxydation bei verschiedenen T. ist folgende:

Temperatur	125	135	145	155	175	195
ccm Gas pro Stunde verbrannt	56,4	86,1	196,7	425,1	599,5	654,9

(Campbell, Am. **17,** 681; Ch. C. **96,** I, 19).

Bei Gegenwart von Alkali — KOH oder NH_4OH — wird aus einem Gemische gleicher Vol. CO und O allmählich Formiat gebildet; hierbei bleibt aber der Sauerstoff vollkommen unverändert (Berthelot, A. ch. [7] **21,** 205; Ch. C. **1900,** II, 938).

Mittelst dunkler elektrischer Entladung wird im Ozonisator von Berthelot bei Anwendung eines Wechselstromes von 70 Volt und 3 bis 5 Amp. aus CO mit Wasserdampf Ameisensäure, mit Wasserstoff Formaldehyd, mit Methan Acetaldehyd, mit H_2S Formaldehyd und S, in zweiter Phase Wasser und Thioformaldehyd, mit HCl Formylchlorid, mit NH_3 Formamid gebildet.

$$CO + H_2O = H.COOH$$
$$CO + H_2 = H.COH$$
$$CO + CH_4 = CH_3.COH$$

a) $CO + H_2S = H.COH + S$

b) $HCOH + H_2S = H_2O + H.CSH$

$$CO + HCl = HCOCl$$
$$CO + CS_2 = CS + COS$$
$$CO + NH_3 = HCO.NH_2$$

(Losanitsch und Jovitschitsch, B. **30,** 135).

Bei solchen Synthesen üben nach de Hemptinne oft die Dimensionen des Apparates einen wesentlichen Einfluss auf das Resultat aus; so erhielt man aus CO und H_2O bei grösserer Weite des Ozonisators neben Ameisensäure auch CO_2; CO und Aethan geben bei Einwirkung der stillen Entladung in einer Kältemischung Aceton: $CO + C_2H_6 = C_3H_6O$ (Bl. Acad. Belg. [3] **34,** 269; Ch. C. **97,** II, 1044).

Nach V. Meyer und v. Recklinghausen absorbirt eine mit H_2SO_4 angesäuerte $KMnO_4$-Lsg. CO, indem gleichzeitig O entwickelt wird (B. **29,** 2549); Hirtz und V. Meyer (ibid. S. 2828); vergl. auch Engler und Wild (B. **30,** 1669).

Ueber die Verbindung von CO mit Cl unter dem Einflusse des Lichtes siehe Dyson und Harden (Ch. N. **70,** 58; Ch. C. **94,** II, 513). Die Wirkung von O „in statu nascendi" auf CO ist nach Dixon und Russel (Soc. **71,** 605; Ch. C. **97,** II, 13) keine energischer oxydirende als die von gewöhnlichem O. Vergl. auch Russel (Soc. **77,** 361; Ch. C. **1900,** I, 650).

Die in einer salzsauren Cuprochloridlsg. absorbirte maximale Menge CO entspricht ungefähr dem Verhältniss 1 CuCl : 0,87 CO, d. h. einer Verbindung CuCl . CO (Berthelot, A. ch. [7] **23,** 32; Ch. C. **1901,** I, 1194). — Bei der Absorption von O aus einem Gasgemische in alkalischer Pyrogallollsg. wird CO gebildet, falls der O-Gehalt 28 % überschreitet; durch Steigerung der Alkalität der Lsg. lässt sich die CO-Bildung vermeiden, z. B. wenn das Verhältniss von Pyrogallol zu KOH in 100 ccm 10 : 120 beträgt (Clowes, Ch. N. **72,** 288; Ch. C. **96,** I, 245).

Ueber den Einfluss der Zeit auf die Absorption des CO durch Blut siehe Gréhant (C. r. **118,** 594; Ch. C. **94,** I, 829).

Kohlendioxyd CO_2.

Eigenschaften: SG. auf Luft = 1 bezogen 1,52909 (Rayleigh, Proc. Roy. Soc. **62,** 204; Ch. C. **98,** I, 431). D. bei — 79° und 760 mm $\frac{1}{0{,}00237}$ (Behn, Ann. Phys. [4] **1,** 270). — Verhalten bei der kriti-

schen T. (Wesendonck, Naturwiss. Rundsch. **9,** 209). — Die Ausströmungsgeschwindigkeit ist um 1 % schneller, als der Beziehung

$$u = \sqrt{2g\frac{p - p_1}{d}}$$

entspricht (Donnan, Phil. Mag. [5] **49,** 423; Ch. C. **1900,** I, 1196). — Der Absorption der Strahlung durch CO_2 ist bei Vergrösserung der Gasdichte nicht dieser proportional (Angström, Ann. Phys. [4] **6,** 163). — Sied. der flüss. CO_2 bei 5,1 Atm. — 56,7°, bei 760 mm — 79°, bei 5 mm — 125° (Villard und Jarry, C. r. **120,** 1413; Ch. C. **95,** II, 282). — Sublimationswärme der festen CO_2 = 142,4 Cal. (Behn, l. c.).

Löslichkeit der CO_2 in Alkohol:

Temperatur	45°	40°	35°	30°	25°	20°	15°	10°	5°	0°
Normal-Vol. CO_2 in 1 ccm Alk.	2,01	2,20	2,41	2,57	2,76	2,98	3,25	3,57	3,96	4,44

— 5°	— 10°	— 15°	— 20°	— 25°.
5,01	5,75	6,59	7,51	8,75 ccm.

(Bohr, Ann. Phys. [4] **1,** 244). Dendritische Formen der festen CO_2 siehe Liversidge (Ch. N. **71,** 152; **77,** 216).

Einwirkung von Gasen auf CO_2. (Vergl. unter CO.) Die Vereinigung von CO und O in einem Gemische von 2 Vol. CO und 1 Vol. O ergibt folgende maximale Bildung von CO_2 — in Prozenten CO_2 ausgedrückt — bei den Temperaturen:

Temperatur	195°	302°	365°	408°	418°	468°	500°
Grenzwerth	0,13	0,44	1,41	3,03	3,41	4,64	6,2

Temperatur	504°	566°	575°	600°	689°	788°	855°
Grenzwerth	7,3	14,43	17,27	21,14	46,36	60,3	65,0

(Hélier, A. ch. [7] **10,** 521; Ch. C. **97,** I, 847).

Die Bildungsweise der CO_2 bei der Verbrennung von CO; Diskussion der verschiedenen Hypothesen über die Rolle des Wassers bei dieser Reaktion (Dixon, Ch. N. **73,** 139; Soc. **69,** 774; Ch. C. **96,** I, 950; II, 335). — Ueber diese Verhältnisse vergl. auch Bodländer, „Ueber langsame Verbrennung" (in Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. **3,** S. 395). — Das Gleichgewicht bei der Verbrennung von CO ist kein einfaches zwischen CO und CO_2, es kommt vielmehr auch die Dissociation der CO_2 in CO und O in Betracht. — Für das Reduktionsgleichgewicht zwischen CO resp. CO_2 und H ist ferner die sekundäre Wasserbildung aus H und O, sowie die Dissociation des Wasserdampfes zu berücksichtigen. (Vergl. hierzu insbesondere Berthelot, A. ch. [7] **14,** 170; Ch. C. **98,** II, 257.) — Für niedrigere T., 850 bis 1100°, bei denen diese sekundären Dissociationen noch keine Rolle spielen, hat das Gleichgewicht der Reaktion $CO_2 + H_2 = CO + H_2O$ Boudouard untersucht (Bl. [3] **25,** 484; Ch. C. **1901,** I, 1351).

Elektrolytische Reduktion. Unter der Einwirkung der Sonnenstrahlung wird CO_2 nach Bach nach den Gleichungen:

$$3H_2CO_3 = 2H_2CO_4 + CH_2O = 2H_2CO_3 + O_2 + CH_2O$$

zersetzt (Bach, C. r. **116,** 1145; Ch. C. **93,** II, 93). Ueber den analogen Vorgang bei der Elektrolyse siehe Bach (C. r. **126,** 479; Bl. [3] **19,** 110; J. russ. phys.-chem. Ges. **30,** 297; Ch. C. **98,** I, 605).

Bei niedrigem Druck wird CO_2 durch den elektrischen Funken in CO und O zersetzt, ein Gemenge von CO_2 und H liefert in kleiner Menge CH_4, aber keinen Formaldehyd (Collie, Soc. **79,** 1063; Ch. C. **1901,** II, 391). — Unter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladung in Berthelot's Ozonisator entsteht mit Wasserdampf unter Abspaltung von O, mit Wasserstoff direkt Ameisensäure:

$$1.\ CO_2 + H_2O = H.COOH + O,\quad 2.\ CO_2 + H_2 = HCOOH$$

(Losanitsch und Jovitschitsch, B. **30,** 135). Siehe auch unter CO und CS_2.

Reduktion der CO_2 durch Metalle. Die Einwirkung der Amalgame von Na, K und Ba auf CO_2 in wässeriger Lsg. ergibt Karbonate und Formiate nach

$$2Na + H_2O + 2CO_2 = NaHCO_2 + NaHCO_3.$$

Ameisensäure ist das einzige Reduktionsprodukt der Kohlensäure bei Einwirkung von nascirendem H; diese Reduktion setzt aber, wie es scheint, stets die primäre Bildung von Dikarbonaten voraus. Daher wird Na_2CO_3 nicht reduzirt, dagegen $NaHCO_3$ (Lieben, M. **16,** 211). Zu denselben Ergebnissen kommt Kippenberger (Ch. Z. **19,** 1269). — Aluminium in Pulverform wirkt auf gelöste Dikarbonate unter H-Entwickelung und Ausfällung von $Al(OH)_3$; dadurch wird Monokarbonat gebildet, welches wiederum mit CO_3-Ionen sich zu Dikarbonat vereinigt (Kippenberger). — Wässerige CO_2 wird von platinirtem Magnesium spurenweise zu Ameisensäure reduzirt (Lieben, M. **18,** 582). — Bei der Reduktion von CO_2 mit Palladiumwasserstoff entsteht auch Formaldehyd (Bach, C. r. **126,** 479; Ch. C. **98,** I, 605).

CO_2 und NH_3 vereinigen sich in absolut trockenem Zustande nicht mit einander (Hughes und Soddy, Ch. N. **69,** 138; Ch. C. **94,** I, 815).

Kohlensäurehydrat $CO_2 . 6H_2O$. Das von Wroblewski (Bd. II, 1, 373) dargestellte Hydrat hat nach Villard die Zusammensetzung $CO_2 . 6H_2O$, entsprechend $N_2O . 6H_2O$, $SO_2 . 6H_2O$, $CH_3Cl . 6H_2O$ (C. r. **119,** 368; Ch. C. **94,** II, 514). Dissociationsspannung bei -6^0 6,5 Atm.; bei $0,43^0$ 12,7 Atm.; bei $+10^0$ 44,3 Atm.; Bildungswärme 14,9 Cal. (A. ch. [7] **11,** 289; Ch. C. **97,** II, 241). — Hempel und Seidel konnten beim Zusammenbringen von Wasser und fester CO_2 im geschlossenen Rohr die Bildung zweier Hydrate $CO_2 . 8H_2O$ und $CO_2 . 9H_2O$ beobachten, die unter dem Druck der flüss. CO_2 (43 Atm.) bei 8^0 unter Zersetzung schmelzen und sich unter Atmosphärendruck bei -2^0 zersetzen. Verbindungen von CO_2 mit Aether und Alkoholen (Hempel und Seidel, B. **31,** 2997).

Assimilation und Umwandlung der CO_2 durch die Pflanzen siehe Bach (Arch. sc. phys. Genève [4] **5,** 401, 520; Ch.

C. **98,** II, 42, 366); Lieben (M. **19,** 333). — Berthelot (C. r. **128,** 1366; A. ch. [7] **20,** 57; Ch. C. **99,** II, 212).

Kohlenstoff und Chlor.

Kohlenstofftetrachlorid CCl_4. Darstellung. Durch Einwirkung von CS_2 auf $AlCl_3$ und Einleiten von Cl (Mouneyrat, Bl. **19,** 262; Ch. C. **98,** I, 1014). — Durch Einwirkung von Hypochlorit und Soda auf Chloroform oder Aceton (Robineau und Rollin, Mon. scient. **13,** 341; Ch. C. **94,** I, 1141). Hydratbildung siehe Villard (A. ch. [7] **11,** 289; Ch. C. **97,** II, 241). Reinigung von CS_2 (Schmitz-Dumont, Ch. Z. **21,** 54). — Dielektrizitätskonstante 2,18 bei 17° (Drude, Z. phys. Ch. **23,** 267). — SG. bei 25° 1,59742 (Linebarger, Am. **18,** 441).

Perchloräthan C_2Cl_6. Darstellung. Durch Erh. von

$$CHCl_2 - CHCl_2 \text{ oder } C_2HCl_5 \text{ mit } AlCl_3$$

bei 120° (Mouneyrat, Bl. [3] **19,** 182, 454; Ch. C. **98,** I, 883; II, 175); technisches Nebenprodukt bei der Gewinnung von CCl_4 aus CS_2 und Cl (V. Meyer, B. **27,** 3160).

Perchloräthylen C_2Cl_4. Darstellung. Durch Erh. von Pentachloräthan mit $AlCl_3$ (Mouneyrat, Bl. [3] **19,** 182; Ch. C. **98,** I, 883).

Kohlenoxychlorid $COCl_2$. Darstellung. Aus CCl_4 und rauchender H_2SO_4 (Erdmann, B. **26,** 1993).

Kohlenstoff und Brom.

Kohlenstofftetrabromid. Darstellung. Aus CS_2, $AlCl_3$ und Brom (Mouneyrat, Bl. [3] **19,** 262; Ch. C. **98,** I, 1014); aus Hypobromit, Soda und Aceton (Robineau und Rollin, Mon. scient. **13,** 341; Ch. C. **94,** I, 1141); aus den meisten organischen Verbindungen beim Erw. mit alkalischer Hypobromitlsg. (Collie, Ch. N. **69,** 81); aus Aceton, Natronlauge und Brom (Wallach, A. **275,** 149).

Perbromäthan. Darstellung. Durch Erh. von

$$CHBr_2 - CHBr_2 \text{ mit } AlBr_3 \text{ und } Br$$

auf 105 bis 110° (Mouneyrat, Bl. [3] **19,** 177; Ch. C. **98,** I, 882).

Perbromäthylen C_2Br_4. Darstellung. Aus Acetylensilber und Brom. S. 131° (Nef, A. **298,** 334; **308,** 264).

Kohlenoxybromid $COBr_2$. Darstellung. Aus $COCl_2$ und PBr_3 bei 150°; Sied. 63 bis 66°; SG. bei 0° 2,48 (Besson, Bl. [3] **13,** 445; Ch. C. **95,** I, 469).

Kohlenstoff und Jod.

Kohlenstofftetrajodid CJ_4. Darstellung. Aus KJ, Soda, Natriumhypochlorit und Aceton (Robineau und Rollin, Mon. scient. **13,** 341; Ch. C. **94,** I, 1141).

Perjodäthylen C_2J_4. Darstellung. Durch Erh. von CJ_4 für sich oder mit Silberpulver und CS_2; durch Einwirkung von Wasser auf ein Gemisch von Bariumkarbid, Jod und Benzol (Moissan, Bl. [3] **7**, 746, 777). Entsteht neben Dijodacetylen bei der Einwirkung von Jod in KJ auf Calciumkarbid bei 0° oder beim Erh. des Karbides mit Jod auf 170 bis 200° (Biltz, B. **30**, 1200).

S. 192° (Biltz), 185° (Moissan). Zitronengelbe, seidenglänzende Blättchen. Zerfällt im Sonnenlicht in C_2J_2 und J_2 (Nef, A. **298**, 341).

Kohlenstoff und Schwefel.

Schwefelkohlenstoff CS_2. Eigenschaften. Sied. bei 756 mm 46,27° (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6**, 255). Brechungsexponent N_{Na} bei 18° 1,62950; SG. bei 18° bez. auf Wasser von 4° 1,2661 (Brühl, Z. phys. Ch. **22**, 373). Dielektrizitätskonstante bei 15° 2,67, bei — 185° 2,24; $n^2\infty$ (für Strahlen unendlicher Wellenlänge) 2,010; Dielektrizitätskonstante bei 17° 2,64 (Drude, Z. phys. Ch. **23**, 267). Magnetische Rotation siehe Rodger und Watson (Phil. Trans. **186**, A. 621; Z. phys. Ch. **19**, 323).

Diffuses Licht wirkt nicht zersetzend auf CS_2 ein (Berthelot, A. ch. [7] **19**, 150); direktes Sonnenlicht bildet aus einem Gemisch von CS_2 und Luft CO_2, CO, S, ein polymerisirtes festes Kohlenoxysulfid und Alkalisulfate. (Aus dem Glase.) (Berthelot, C. r. **126**, 1060; A. ch. [7] **14**, 205; Ch. C. **98**, I, 1090.) Mit Luft gemischt verbrennt CS_2 unter Phosphorescenz. Entzündungs-T. 232°; Explosion durch heftigen Stoss; doch pflanzt sich die Explosion durch den Dampf nicht fort (Dixon und Russel, Soc. **75**, 600; Ch. C. **99**, II, 86). — Im elektrischen Flammenbogen oder beim Durchleiten der Dämpfe durch ein auf 600° erh. Rohr bildet sich C_3S_2, eine dunkelrothe Flüss., SG. 1,2739, die sich beim Erh. in eine schwarze polymere Modifikation verwandelt (Arctowski, Z. anorg. Ch. **8**, 314; v. Lengyel, B. **27**, 55). — Die Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf ein Gemenge von CS_2 und H liefert bei geringer Stromspannung ein Polymeres, bei höherer Spannung eine harzige Masse von merkaptanähnlichem Geruch (Berthelot, C. r. **129**, 133; A. ch. [7] **19**, 145; Ch. C. **99**, II, 411); nach Losanitsch und Jovitschitsch entsteht dabei H_2S und CS : $CS_2 + H_2 = H_2S + CS$ (B. **30**, 135). Ueber Verbindung von CS_2 mit N und Argon unter dem Einflusse der dunkeln elektrischen Entladung siehe Berthelot (l. c.). Ueber Quecksilber absorbirt CS_2 bei Einwirkung des Funkens oder der dunkeln Entladung N unter Bildung von $(CS_2N)_2Hg$ (Berthelot, C. r. **120**, 1315; Ch. C. **95**, II, 209). Ein Gemenge von CS_2 und CO reagirt unter Bildung einer gelben Masse (Berthelot) nach: $CS_2 + CO = CS + COS$ (Losanitsch und Jovitschitsch).

Bei der Einwirkung von Königswasser auf CS_2 entsteht Trichlormethylsulfosäurechlorid $CCl_3 . SO_2Cl$ (Schlagdenhauffen und Bloch, J. ph. [5] **28**, 241; Ch. C. **93**, II, 794).

Die meisten Metallsalze sind in CS_2 unlösl. oder fast unlösl.; etwas lösl. sind $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2, $FeCl_3$, $Pb(NO_3)_2$; beträchtlich lösl. in der Wärme ist $HgNO_3$ (Arctowski (Z. anorg. Ch. **6**, 255).

Hydratbildung siehe Villard (A. ch. [7] **11,** 289; Ch. C. **97,** II, 242).

Kohlenstoffmonosulfid CS.

Bildung. Bei der dunkeln elektrischen Entladung in CS_2 mit H_2 bezw. mit $CO : CS_2 + H_2 = H_2S + CS$; $CS_2 + CO = CS + COS$ (Losanitsch und Jovitschitsch, B. **30,** 135). — Versuche zur Darstellung siehe Deninger (J. pr. **51,** 346).

Kohlenstoffoxysulfid COS.

Bildung siehe unter CS und CS_2; zeigt nicht die für CO charakteristischen Absorptionsstreifen im Blut. Kritische T. 105°, kritischer Druck 63 kg pro qcm. 1 ccm Wasser löst bei 13,5° und 756 mm 0,8 ccm COS. CuCl-Lsg. absorbirt COS (Hempel, Z. angew. Ch. **14,** 865; Berthelot, A. ch. [7] **14,** 205; Ch. C. **98,** II, 171).

Trithiokohlensäure $CS(SH)_2$.

Metallammoniaksalze der Trithiokohlensäure stellten dar K. A. Hofmann und O. F. Wiede (Z. anorg. Ch. **11,** 379; **14,** 263) durch Einwirkung von CS_2 und NH_3 auf Metallhydroxyde; siehe unter Fe, Ni, Co, Cu, Zn, Pt.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Cyan C_2N_2.

Bildung. Ueber die Bildung von Cyangas beim Ueberleiten von NH_3 über Kohle bei Gegenwart von Leuchtgas, CO, Generatorgas u. s. w. siehe Bergmann (J. Gasbel. **39,** 117, 140).

Bei der Explosion eines Gemenges von Cyan und H mit einer ungenügenden Menge O scheidet sich C ab; gleichzeitig bildet sich CO und NO (Bone und Cain, Ch. N. **70,** 264; Ch. C. **95,** I, 10). — C_2N_2 zerfällt bei der Verbrennung mit 1 Vol. O in CO und N, mit 2 Vol. O bildet sich primär ebenfalls CO und N; die CO_2-Bildung geht sekundär vor sich (Dixon, Strange und Graham, Ch. N. **73,** 138; Ch. C. **96,** I, 950).

Ueber die Struktur der Cyanflamme siehe Smithells und Dent (Ch. N. **69,** 248; Ch. C. **94,** II, 76).

Cyanwasserstoff HCN.

Darstellung. Durch Auftropfen einer kalten Mischung gleicher Vol. H_2SO_4 und H_2O auf 98%iges KCN (Wade und Panting, Soc. **73,** 255; Ch. C. **98,** I, 826). Bildung durch Einwirkung von HNO_3 auf Zucker (Burls, Evan und Desch, Ch. N. **68,** 75; Ch. C. **93,** II, 645). — HCN entsteht bei der Explosion von Acetylen-Stickstoffgemischen (Mixter, Am. J. Sc. [4] **10,** 299; Ch. C. **1900,** II, 1007). —

Beim Schmelzen von Natriumacetat mit Natriumnitrit entstehen HCN und NaCN (Kerp, B. **30,** 610).

S. der wasserfreien HCN — 10 bis — 12°; Sied. 25,2° (Nef, A. **287,** 327).

Additionsprodukte mit $AlCl_3$ (Perrier, C. r. **120,** 1423), mit CuCl (Rabaut, Bl. [3] **19,** 786).

Cyansäure HNCO.

Thermische Untersuchungen über die Cyansäure und ihre Polymerisationsprodukte siehe Berthelot (C. r. **123,** 337; A. ch. [7] **11,** 145; Ch. C. **96,** II, 620) und Lemoult (A. ch. [7] **16,** 338; Ch. C. **99,** I, 785).

Normale Cyansäure.

Die Ester (Cyanätholine), vergl. Bd. II, **1,** S. 428, sind, als bisher thatsächlich nicht bekannt, zu streichen (Nef, A. **287,** 310).

Cyansäure $C_3H_3O_3N_3 + 2H_2O$.

Darstellung. Durch Einleiten von Cl in geschmolzenen Harnstoff (Lemoult, A. ch. [7] **16,** 338; Ch. C. **99,** I, 785). Thermische Verhältnisse (Lemoult, Berthelot); Reinigung und Löslichkeitsverhältnisse (Schiff, A. **291,** 376); Absorptionsspektrum (Hartley, Proc. Soc. **15,** 46; Ch. C. **99,** I, 784).

Persulfocyansäure $H_2C_2N_2S_3$.

Darstellung. Aus KCNS und Schwefelsäure. Die Reduktion mit Zinn und HCl liefert CS_2 und Thioharnstoff; daneben treten kleine Mengen H_2S auf (Chattaway und Stevens, Soc. **71,** 607, 833; Ch. C. **97,** II, 193, 478).

R. J. Meyer.

Silicium.

i. AG. 28,4; d. AG. 28,2.

Spektrum siehe Lockyer (Proc. Roy. Soc. **67**, 403; Ch. C. **1901**, I, 436); Eder und Valenta (Akad. Wien. **107**, II, 41; Ch. C. **98**, I, 1095).

Ueber die Ableitung der Atomrefraktion des Si siehe Abati (G. **27**, II, 437; Z. phys. Ch. **25**, 353).

Amorphes Silicium.

Darstellung. Aus **Siliciumfluorid** und **Natrium**. Durch Einwirkung von $SiFl_4$ auf met. Na in einem auf 400—500° erh. Tiegel entsteht ein Gemisch von Si, NaFl und Na_2SiFl_6. Zur Reinigung wird es im hessischen Tiegel mit so viel Na verschmolzen, als zur Ueberführung des Na_2SiFl_6 in NaFl und Si erforderlich ist; gleichzeitig gibt man so viel Aluminium zu, dass alles Si zu einer Si-Al-Legirung gelöst wird, die 15 bis 16,5 % Si enthalten soll. Höherprozentige Si-Legirungen ergeben neben amorphem reaktionsfähigem Si auch viel kryst. Si. Der erhaltene Regulus wird wiederholt mit HCl ausgewaschen und das zurückbleibende Si bei 130° getrocknet. Das Produkt enthält noch 3 bis 4 % SiO_2, die durch Abrauchen mit HFl entfernt wird. Das so gewonnene braune amorphe Si verbrennt im Cl-Strome schon bei 280° (Hempel und v. Haasy, Z. anorg. Ch. **23**, 32). — Vigouroux (C. r. **120**, 94; Ch. C. **95**, I, 419) stellt amorphes Si durch Erh. von 180 g Quarz mit 144 g Magnesium und 81 g MgO auf 540° dar. Das Reaktionsprodukt wird mit HCl, H_2SO_4, HFl und H_2O behandelt und liefert ein braunes Pulver mit 99,1 % Si. — Statt Mg kann auch Aluminiumpulver verwendet werden (Vigouroux, C. r. **120**, 1161; Ch. C. **95**, II, 12). — Beim Erh. von SiO_2 mit Cu bildet sich eine Si-Cu-Legirung, die, mit der berechneten Menge Schwefel auf 250 bis 300° erh., CuS und amorphes Si ergibt. Durch Behandeln mit Säuren (HNO_3, HFl) und Schütteln mit CS_2 wird das Si rein erhalten (de Chalmot, Z. Elektroch. **5**, 200).

Eigenschaften und Verhalten. SG. bei 15° 2,35 (Vigouroux). Amorphes Si absorbirt leicht H_2O-Dampf, den es erst bei Rothglut wieder abgibt; leicht schmelzbar, dest. im elektrischen Ofen. Verbindet

sich mit Fl bei gew. T., mit Cl bei 450°, mit Br bei 500°, J ist ohne Einwirkung, mit O verbindet es sich gegen 400°, mit S bei 600°, mit N bei 1000°, mit C und B im elektrischen Ofen. H_2S ist ohne Einwirkung, NH_3 bildet bei Rothglut eine N-Verbindung, H_2O-Dampf wird bei Rothglut zersetzt, Stickoxyde bei 800°, CO_2 wird bei 800 bis 1000° zu CO reduzirt. Amorphes Si wird nur von Königswasser und einer Mischung von HNO_3 und HFl angegriffen, aber nicht von einer Mischung von HNO_3 und $KClO_3$; die meisten Oxyde, $PbSO_4$ und $Cu_3(PO_4)_2$, werden beim Erh. mit amorphem Si reduzirt, Oxydationsmittel wie $K_2Cr_2O_7$ und $PbCrO_4$ werden explosionsartig zersetzt (Vigouroux, C. r. **120,** 367; Ch. C. **95,** I, 628).

Graphitförmiges Silicium.

Darstellung. Das aus SiO_2 und Magnesiumpulver erhaltene Rohsilicium wird mit Kryolith gemischt und mit einem Stück Aluminium erh. Nach dem Behandeln der Masse mit verd. HCl bleibt das Si in Form von schwarzen glänzenden Flittern zurück, die unter dem Mikroskop als unvollständige Oktaëder erscheinen. Graphitartiges Si wird vor dem Löthrohr nicht oxydirt (Hyde, Am. Soc. **21,** 663; Ch. C. **99,** II, 553).

Krystallisirtes Silicium.

Bildung und Darstellung. Bei der Verflüchtigung von SiO_2 im elektrischen Ofen mit Kohleelektroden tritt zum Theil Reduktion zu kryst. Si ein. Beim Erh. von Bergkrystall mit Kohlepulver in einem Kohlecylinder verflüchtigt sich ein Theil der SiO_2, daneben entsteht Siliciumkarbid und Silicium in schwarzen glänzenden Krystallen und geschmolzenen Kügelchen (Moissan, Bl. [3] **11,** 995; Ch. C. **93,** II, 909; **95,** I, 144). Darstellung von Si durch Erh. eines Gemisches von Siliciumkarbid und SiO_2 auf sehr hohe T. (Scheid, D.R.P. 108817; Ch. C. **1900,** I, 1120). — Vigouroux erh. Quarzpulver mit Aluminium im Kohletiegel im elektrischen Ofen oder bei niedrigerer T. unter Zusatz eines Schmelzmittels (K_2SiFl_6) (C. r. **120,** **1161**; Ch. C. **95,** II, 12). — de Chalmot erh. 40 Theile Quarzpulver, 5 Theile Mn_3O_4, 15 Theile Holzkohle und 15 Theile CaO im elektrischen Ofen. Nach dem Behandeln mit HFl hinterbleibt kryst. Si (A. ch. [7] **18,** 536; Ch. C. **96,** II, 336).

Eigenschaften. Kryst. Si schmilzt im elektrischen Lichtbogen zwischen Kohleelektroden und beginnt zu sieden; beim Erkalten bilden sich Krystalle von SiC; verflüchtigt sich im elektrischen Ofen bei einem Strome von 300 Amp. und 80 Volt (Moissan, C. r. **117,** 423; Bl. [3] **11,** 993; A. ch. [7] **9,** 133; Ch. C. **93,** II, 909; **95,** I, 143; **96,** II, 702).

Kryst. Si verbrennt gegen 400° unter Feuererscheinung (Vigouroux, C. r. **120,** 367; Ch. C. **95,** I, 628). — Wird von Säuren nicht angegriffen, ausser von gasförmiger HFl, in der es mit heller Flamme unter H-Entwickelung zu $SiFl_4$ verbrennt (Newth, Ch. N. **72,** 728; Ch. C. **96,** I, 192), und von einem Gemisch von Flusssäure und Salpetersäure (Moissan).

Silicium und Wasserstoff.

Silikoacetylen (Siliciumhydrür) Si_2H_2 wird erhalten durch Behandlung von $CuSi_2$ mit Säuren als gelbe krystallinische Verbindung. Dieselbe ist nicht explosiv. Entwickelt mit Natronlauge H, oxydirt sich beim Erh. an der Luft, zerfällt beim Erh. im geschlossenen Rohr in Si und H (Bradley, Ch. N. **82**, 149; Ch. C. **1900**, II, 890).

Silicium und Sauerstoff.

Siliciumdioxyd SiO_2.

Krystallisirte Kieselsäure. — Ueber Petroleumeinschlüsse in Quarzkrystallen siehe Reese (Am. Soc. **20**, 795; Ch. C. **98**, II, 1142).

Unter dem Namen **Pseudochalcedonit** beschreibt Lacroix eine natürlich vorkommende, optisch negative SiO_2, die dünne, doppeltbrechende Fasern bildet (C. r. **130**, 430; Ch. C. **1900**, I, 623).

Künstliche Bildung von Quarz und Tridymit, reguläre SiO_2-Krystalle. Aus dem Einwirkungsprodukt von $SiFl_4$ auf Borsäure wird mit NH_3 eine nicht gelatinöse Kieselsäure gefällt, die beim Erh. mit etwas Borfluorwasserstoffsäure bei 240 bis 300° in Quarz, bei 310 bis 360° in Tridymit übergeht. In dieser Kieselsäure finden sich reguläre Krystalle von SiO_2 mit Oktaëder, Würfel und Rhombendodekaëder. Brechungsindex 1,58; SG. bei 13,5° 2,412 (Chroustschoff, Bl. Acad. St. Petersb. [5] **2**, 27; Ch. C. **95**, I, 1154).

Löslichkeit von Quarz. Bei gew. T. ist Quarz auch bei hohen Drucken in Wasser nicht lösl.; die Löslichkeit hängt nur von der T. ab; die bei hoher T. in Lsg. gegangene SiO_2 scheidet sich als Opal ab, als Quarz nur, wenn die Flüssigkeit alkalisch ist (Spezia, Att. Accad. Torino **31**, 7; **33**, 16; Jahrb. Min. **97**, I, 240; **99**, I, 65). — Staubfein gepulverter Quarz ist in Aetzalkalien und Alkalikarbonaten ziemlich lösl., während grobgepulverter in Alkalikarbonat unlösl., in Aetzalkalien etwas lösl. ist (Lunge und Millberg, Z. angew. Ch. **1897**, 393). — Quarz wird bei höheren T., von 145° an, nicht unbeträchtlich von schwachen Natriumsilikatlösungen gelöst; bei gew. T. setzen solche Lsgn. SiO_2 ab; diese Thatsache ist von Bedeutung für die natürliche Bildung von Quarzgängen (Spezia, Atti Accad. Torino **35**; N. Jahrb. Min. **1901**, I, 222).

Ueber die Trennung der quarzartigen SiO_2 von der sogenannten „löslichen" siehe Michaëlis (Ch. Z. **19**, 1421, 2002, 2296); Lunge (Z. angew. Ch. **1895**, 593 u. 689).

SiO_2. Eigenschaften. Bergkrystall verflüchtigt sich im elektrischen Ofen unter der Einwirkung eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt; die SiO_2 schmilzt, siedet und verdampft; die Dämpfe kondensiren sich zu einer schwach bläulich-weissen Masse von mikroskopischen Kügelchen, die Eisen ritzen; solche SiO_2 ist sehr llösl. in Flusssäure.

SG. 2,4 (Moissan, C. r. **116,** 1122; Ch. C. **93,** II, 190). — Berthelot fand nach der Explosion von Dynamit in geschlossenen Cylindern Kügelchen und blasige Massen von SiO_2 (A. ch. [7] **5,** 573; Ch. C. **95,** II, 477).

Ueber Elastizität und Härte der kryst., amorphen und wasserhaltigen SiO_2 siehe Auerbach (A. Phys. [4] **3,** 116).

Amorphe und wasserhaltige Kieselsäure. Geschmolzene SiO_2. Der Ausdehnungskoeffizient der amorphen geschmolzenen SiO_2 beträgt bei T. zwischen 0° und 1000° 0,0000007. Dieser Werth ist kleiner als der Ausdehnungskoeffizient aller anderen bekannten Körper (Le Chatelier, C. r. **130,** 1703; Ch. C. **1900,** II, 160). — Geschmolzene SiO_2 ist bei Rothglut — wenn auch in geringerem Maasse als Platin — für Wasserstoff durchlässig, besonders bei beginnender Erweichung der SiO_2 (Villard, C. r. **130,** 1752; Ch. C. **1900,** II, 238); gegen Temperaturveränderungen infolge des geringen Ausdehnungskoeffizienten ausserordentlich widerstandsfähig. Eine Röhre aus geschmolzener SiO_2 glühend heiss in kaltes Wasser getaucht, bleibt völlig unverändert (Dufour, C. r. **130,** 1753; Ch. C. **1900,** II, 238).

Hydrate der Kieselsäure. Orthokieselsäure $Si(OH)_4$ wird nach Norton und Roth erhalten, wenn man die durch Zersetzung von $SiFl_4$ mit Wasser gewonnene Gallerte mit Ae. oder Benzin auswäscht und dann zwischen Papier presst. Amorphe, weisse Masse, die beim Stehen an der Luft oder beim Behandeln mit Alk. H_2O abgibt (Am. Soc. **18,** 832; Ch. C. **97,** II, 1096). — Die aus $SiFl_4$ mit Wasser dargestellte Kieselsäure trocknet an der Luft und über konz. H_2SO_4 zu dem Hydrat $3SiO_2 . 2H_2O$ ein; durch Trocknen bei 100° entsteht das Hydrat $2SiO_2 . H_2O$; beide Hydrate sind in 1%iger Sodalsg. llösl. Etwas schwerer lösen sich das bei 200° erhaltene Hydrat $5SiO_2 . H_2O$ und das bei 300° verbleibende $9SiO_2 . H_2O$. Bei Rothglut entweicht alles Wasser; der Rückstand ist erst nach anhaltendem Kochen in Sodalsg. lösl. (Lunge und Millberg, Z. angew. Ch. **1897,** 425). — Durch Behandlung gelatinöser Kieselsäure mit 90%igem Alk. erhielt Butzureanu $SiO_2 . H_2O$ (Metakieselsäure) als feines Pulver (Ann. scient. de l'univ. de Jassy **1,** 319; Ch. C. **1901,** II, 759). — Ueber die Entwässerung der gelatinösen Kieselsäure siehe auch Meldrum (Ch. N. **78,** 235; Ch. C. **99,** I, 11).

Untersuchungen über die Mikrostruktur künstlicher und natürlicher Kieselsäuregallerten (Bütschli, N. J. f. Mineral. **1901,** II, 175). — Das Wasser in den Kolloiden, besonders in dem Gel. der Kieselsäure (van Bemmelen, Z. anorg. Ch. **13,** 233).

Ueber die Temperaturveränderungen, die Wasser und Salzlsgn. bei Berührung mit gefällter, geglühter SiO_2 erfahren, siehe Gore (Phil. Mag. [5] **37,** 306; Ch. C. **94,** I, 617). — Löslichkeit der Kieselsäure in Zuckerlsgn. (Weisberg, Bl. [3] **15,** 1097; Ch. C. **96,** II, 916). — Kieselsäuregehalt menschlicher und thierischer Gewebe (Schulz, Pflüger's Arch. **84,** 67; Ch. C. **1901,** I, 636).

Verbindungen von Silicium mit O und H

(Kohlenstoffverbindungen entsprechend).

Silikooxalsäure $(SiOOH)_2$. Darstellung. Reines Siliciumtrichlorid Si_2Cl_6 wird in einer eisgekühlten Platinschale so lange an der Luft stehen gelassen, bis das Chlorid vollkommen zu einer festen, weissen Masse erstarrt ist. Die eingeschlossene HCl wird durch Stehen über Kalk oder durch Auswaschen mit kaltem Wasser entfernt. Das Präparat enthält 97% der Verbindung.

Eigenschaften. Beim Erh. auf dem Platinblech tritt unter Funkensprühen Verpuffung ein; auch durch Kratzen mit einem harten Gegenstande erfolgt Explosion (Gattermann und Weinlig, B. **27**, 1943).

Silikomesoxalsäure $SiOOH . Si(OH)_2 . SiOOH = H_4Si_3O_6$. Darstellung. Reines Siliciumoktochlorid Si_3Cl_8 wird in derselben Weise an der Luft der Zersetzung überlassen wie bei der Darstellung der Silikooxalsäure und die zurückbleibende Masse mit Eiswasser ausgewaschen und über KOH und H_2SO_4 getrocknet.

Eigenschaften. Farblose, sehr unbeständige Masse; verpufft beim Erwärmen unter Feuererscheinung; ist die Säure sehr rein und vollkommen trocken, so genügt schon die Berührung mit einem Tuche, um Zersetzung herbeizuführen (Gattermann und Ellery, B. **32**, 1114).

Silicium und Chlor.

Siliciumtetrachlorid $SiCl_4$. Darstellung. Die beste Ausbeute wird nach Gattermann und Weinlig (B. **27**, 1943) erhalten, wenn das durch Erh. von SiO_2 mit Mg gewonnene Gemisch im Schiessofen bei 300 bis 310° chlorirt wird, so zwar, dass die Glasröhre in einem beiderseitig offenen Eisenrohre liegt. (Vergl. Bd. II, 1, S. 518 oben.) Die Darstellung der Reaktionsmasse kann auch in grösserem Maassstabe im hessischen Tiegel erfolgen. Bei der Chlorirung entstehen ungefähr 80% $SiCl_4$, gegen 20% Si_2Cl_6 und 0,5 bis 1% Si_3Cl_8. Magnesiumreichere Schmelzen ergeben beim Chloriren eine bessere Ausbeute an Si_2Cl_6 und Si_3Cl_8 (Gattermann und Ellery, B. **32**, 1114).

Nach Hempel und v. Haasy (Z. anorg. Ch. **23**, 40) liefert das direkte Erhitzen von amorphem Silicium im Cl-Strome bei mässiger Rothglut die besten Ausbeuten an $SiCl_4$. — Vigouroux (C. r. **129**, 334; Ch. C. **99**, II, 553) reduzirt zur Darstellung von $SiCl_4$ Kieselsäure mit Aluminiumpulver, behandelt das Reaktionsprodukt mit HCl und Königswasser und leitet über das so erhaltene Silicium bei Rothglut Chlorgas. — Nach Combes (C. r. **122**, 531; Ch. C. **96**, I, 803) wird 20%iges Kupfersilicid im Diphenylaminbade in einem Strome trockener HCl erh. Hierbei entstehen 20% $SiCl_4$ und 80% $SiHCl_3$, die durch fraktionirte Dest. getrennt werden.

$SiCl_4$ leitet den elektrischen Strom nicht und dissociirt gelöste Elektrolyte nicht (Walden, Z. anorg. Ch. **25**, 218).

Die Einwirkung von NH_3 auf eine Benzollsg. von $SiCl_4$ liefert nach Lengfeld $Si(NH_2)_4$ (Am. **21,** 53; Ch. C. **99,** II, 173).

Siliciumtrichlorid Si_2Cl_6. Das bei der Darstellung von $SiCl_4$ aus der mit Mg reduzirten SiO_2 erhaltene Rohdestillat enthält 20% Si_2Cl_6, das nach dem niedrig siedenden $SiCl_4$ (57°) bei 145 bis 146° übergeht. — S. —1° (Troost und Hautefeuille —14°, Friedel —1° siehe Bd. II, 1, S. 520). Erstarrt zu grossen Krystallblättern. Liefert mit NH_3 H und Kieselsäure, nicht Silicium (Troost und Hautefeuille) (Gattermann und Weinlig, B. **27,** 1945).

Siliciumoktochlorid Si_3Cl_8. Beim Fraktioniren des rohen Siliciumchlorids hinterbleibt nach dem Ueberdestilliren von $SiCl_4$ und Si_2Cl_6 ein Rückstand, welcher Si_3Cl_8 enthält. Dest. bei 210 bis 215°. — D. 13,0, berechn. 12,8; erstarrt nicht bei —12°; zersetzt sich mit Wasser zu Silikomesoxalsäure (s. d.) (Gattermann und Weinlig).

Siliciumchloroform $SiHCl_3$. Die Darstellung erfolgt wie die des $SiCl_4$. Die günstigste T. ist 450 bis 500° (Gattermann und Weinlig, B. **27,** 1943). — Die Darstellungsmethode von Combes (siehe unter $SiCl_4$) aus Kupfersilicid liefert 80% Siliciumchloroform neben 20% $SiCl_4$; die Darstellung von $SiHBr_3$ auf analogem Wege ergibt weniger gute Ausbeuten.

Silicium und Schwefel.

Siliciumdisulfid SiS_2. Nach Hempel und v. Haasy (Z. anorg. Ch. **23,** 32) stellt man das reine Sulfid am besten dar durch Zusammenschmelzen von amorphem Si (s. d.) mit der dreifachen Menge S bei 150° und Eintragen der Schmelze in einen auf Rothglut erh. hessischen Tiegel, auf den ein weites Porzellanrohr aufgekittet ist. Nach dem Eintragen wird die T. etwas erhöht. Die erkaltete Masse wird vom Schwefel mechanisch getrennt. Zur Reinigung wird sie in einem einseitig geschlossenen Porzellanrohr bei vermindertem Druck (60 mm) sublimirt.

Silicium und Kohlenstoff.

Siliciummonokarbid (Siliciumkarbid, Karbosilicium, Karborundum) SiC. Vergl. II, 1, S. 545.

Amorphes Siliciumkarbid wurde zuerst dargestellt von Schützenberger (C. r. **114,** 1089; Ch. C. **92,** II, 33). — Zur Ergänzung der technischen Karborundumdarstellung siehe die Mittheilung von Volkmann (Oesterr. Z. Berg- u. Hütt. **42,** 115; Ch. C. **94,** I, 815), sowie die sehr eingehende Beschreibung des Acheson-Verfahrens bei Kohn (Ch. Soc. Ind. **16,** 863; Ch. C. **98,** I, 280). — Vergl. auch Acheson, (D.R.P. 76629; Ch. C. **94,** II, 935).

Darstellung nach Moissan. 1. Durch Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Silicium und Behandlung der Schmelze mit einem siedenden Gemisch von konz. HNO_3 und HFl; einfacher durch Erh. von C und Si im Gewichtsverhältniss 12 : 28 im elektrischen Ofen;

Reinigung mittelst Salpetersäure-Flusssäure und Salpetersäure-Kaliumchlorat. Die Krystalle sind nach dieser Darstellung meist gelb gefärbt. — 2. Durch Erh. von Eisensilicid mit einem Ueberschusse von Si im elektrischen Ofen. Reinigung mit Königswasser, Salpetersäure-Flusssäure und Salpetersäure-Kaliumchlorat. — 3. Reduktion von SiO_2 mit Kohle im elektrischen Ofen. — 4. Einwirkung von Kohlenstoffdampf auf Siliciumdampf durch Verdampfen beider Elemente im elektrischen Ofen. Diese Darstellungsweise liefert bei eisenfreiem Material kaum gefärbte Prismen.

Eigenschaften. Hexagonale Tafeln a : c = 1 : 1,2264 (Acheson, Ch. N. **68**, 179; Ch. C. **93**, II, 964); 1 : 1,2243 (Becke, Z. Kryst. **24**, 537). Rhomboëdrisch-hemimorph; Zwillingsbildung nach dem Grundrhomboëder. Die Kryst. sind positiv doppeltbrechend. Die eisenfreien Krystalle sind farblos; erscheinen häufig in der Form regulärer Sechsecke; manchmal zeigen sie dreieckige Eindrücke und Parallelstreifungen. Sie wirken lebhaft auf polarisirtes Licht, sind sehr hart und ätzen Chromstahl und Rubin. SG. 3,12. Durch O oder S wird das Karbid bei 1000° nicht angegriffen, ebensowenig durch schmelzendes $KClO_3$ oder KNO_3. Cl zersetzt erst bei 1200° vollständig. Konz. H_2SO_4 oder HCl, sowie Gemische von rauchender Salpetersäure und Flusssäure wirken nicht ein. Bleichromat oxydirt langsam, schmelzendes KOH bildet bei dunkler Rothglut Kaliumkarbonat und -silikat (Moissan, C. r. **117**, 425; Bl. [3] **11**, 995; A. ch. [7] **9**, 289; Ch. C. **93**, II, 909; **95**, I, 144; **96**, II, 1080).

Franck isolirte aus einem mittelst Reduktion durch Calciumkarbid hergestellten Flusseisen diamantähnliche wasserblaue, gelbe und grünliche Kryst. SG. 3,10 bis 3,30; doppeltbrechend. Sie enthielten: C = 84,95 und Si = 14,34 % (Atomverhältniss C : Si = 7 : 0,5); dieses diamantähnliche Karbid entstammt dem Calciumkarbid, in dem es sich durch Einwirkung des zur Herstellung benutzten kieselsäurehaltigen Graphits bildet (Stahl u. Eisen **17**, 485; Ch. C. **97**, II, 251).

Siliciumkarbid (und Calciumkarbid) als Reduktionsmittel für Metalloxyde, Salze und Erze siehe Neumann (Ch. Z. **24**, 1013). Vergl. unter Calciumkarbid.

R. J. Meyer.

Titan.

i. AG. 48,1; d. AG. 47,7.

Metall. Darstellung im elektrischen Ofen. Zur Darstellung des metallischen Titans aus TiO_2 und Kohlenstoff ist eine sehr hohe T. erforderlich. Stromstärken von 100 Amp. liefern nur ein geschmolzenes niederes Titanoxyd, bei 300—350 Amp. entsteht ausschliesslich das Nitrid Ti_2N_2, erst bei Anwendung eines Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt schreitet die Reduktion eines Gemisches von TiO_2 und Kohle theilweise bis zum Metall fort; zu seiner Darstellung benutzt man einen Strom von 2200 Amp. und 60 Volt. Die Schmelze zeigt nach dem Erkalten drei Schichten; die unterste besteht aus einem blauen Titanoxyd, die mittlere aus krystallinischem gelben Nitrid, die oberste aus geschmolzenem Titanmetall; jedoch enthält letzteres stets C, im Minimum 2 % (Moissan, C. r. **120,** 290; Bl. [3] **13,** 959; Ch. C. **95,** I, 595; D.R.P. 82282). — Das durch Reduktion von K_2TiFl_6 mit Na dargestellte Titan enthält stets Wasserstoff und Sauerstoff; doch ist ungewiss, ob blosse Absorption oder chemische Bindung vorliegt (Schneider, Z. anorg. Ch. **8,** 81).

Eigenschaften. Das im elektrischen Ofen dargestellte Titan ist eine geschmolzene Masse mit glänzend silberweissem Bruch; ätzt Bergkrystall und Stahl, lässt sich trotzdem leicht pulvern. SG. 4,87. Verbrennt in Cl-Gas bei 350°, in Brom bei 360°, in Sauerstoff bei 610°, im N-Strom bildet sich bei 800° unter Wärmeentwickelung Nitrid, P wirkt bei 1000° oberflächlich ein, Bor und Silicium vereinigen sich im elektrischen Ofen mit Titan; Kohlenstoff löst sich in geschmolzenem Titan zu einem Karbid auf; kochende konz. HCl wirkt langsam unter H-Entwickelung ein, HNO_3 oxydirt allmählich zu TiO_2; verd. H_2SO_4 wie HCl geben eine violette Lsg. Schmelzende Oxydationsmittel wirken energisch ein. Wasserdampf wird erst bei 800° regelmässig zersetzt (Moissan).

Amorphes Titan — aus K_2TiFl_6 — absorbirt grosse Mengen Wasserstoff; Wasser wird — entgegen den früheren Angaben — durch Ti bei 100° nicht zersetzt; Al_2O_3 und SiO_2 werden durch Ti nicht reduzirt (Schneider). — SG. 3,5 (K. B. Hofmann, B. **26,** 1025).

Die von Lévy erhaltenen „Titankrystalle“ (siehe Bd. II, 1, S. 552) dürften als Titansilicid anzusehen sein (Lévy, C. r. **121,** 1148; Ch. C. **96,** I, 361).

Titan und Sauerstoff.

Titandioxyd TiO_2.

Natürliches Vorkommen. Die Titansäure ist ausserordentlich verbreitet. Dunnington fand in ungefähr 90 Proben Ackererde aus allen Welttheilen im Durchschnitt 0,57 % TiO_2; bedeutend höher noch ist der Gehalt von Eruptivgesteinen (Ch. N. **76,** 221; Ch. C. **97,** II, 1112). — Titansäure findet sich in fast sämmtlichen Pflanzen. Der Gehalt an TiO_2 in der Asche beträgt bei Eichenholz 0,31 %, Apfel- und Birnbaumholz 0,21 %, Aepfeln 0,11 %, Baumwollsaatmehl 0,02 %, bituminösen Kohlen 0,69 bis 0,95 %, Pennsylvania-Anthrazitkohle 2,59 % (Wait, Am. Soc. **18,** 402; Ch. C. **96,** I, 1106), Baskerville (Am. Soc. **21,** 1099; Ch. C. **1900,** I, 400) fand in Rindsknochen 0,0195, in Rindfleisch 0,013, in Menschenknochen Spuren, in Menschenfleisch 0,0325 % TiO_2.

Vorkommen von Ti in der Schlempekohle der Zuckerfabriken siehe v. Lippmann (B. **30,** 3037).

Darstellung, Eigenschaften. Technische Gewinnung aus titanhaltigen Eisenerzen durch Reduktion derselben mit Kohle unter Zuschlag von Kalk bei 1700°. Hierbei wird nur Eisen und Silicium zu Metallen reduzirt, während ein basisches Calciumtitanat entsteht, das auf dem geschmolzenen siliciumhaltigen Eisen schwimmt (Rossi, Naughton und Edmonds, D.R.P. 126091). Wird TiO_2 mit einem Strome von 50 Volt und 25 Amp. im elektrischen Ofen erh., so entstehen dunkle prismatische Kryst., die sich wie TiO verhalten (Moissan, C. r. **115,** 1034; Ch. C. **93,** I, 198).

Das Hydrosol der TiO_2 kann erhalten werden, wenn eine Lsg. von TiO_2 in HCl oder H_2SO_4 mit Weinsäure, darauf mit NH_3 bis zum Eintreten der alkalischen Reaktion versetzt und dann der Dialyse unterworfen wird (Schneider, Z. anorg. Ch. **8,** 81).

Verwendung. Ueber die Verwendung der TiO_2 als Beizmittel für Wolle siehe Barnes (Ch. Soc. Ind. **15,** 420; **18,** 15; Ch. C. **96,** II, 371; **99,** I, 760).

Titansesquioxyd Ti_2O_3.

Die bei der Zersetzung eines Gemisches von TiO_2 und Kohle durch den elektrischen Strom erhaltene blaue Verbindung ist wahrscheinlich ein niederes Oxyd des Titans (Moissan, C. r. **120,** 290; Bl. [3] **13,** 959; Ch. C. **95,** I, 595). — Die durch Auflösen von TiO_2 in der Phosphorsalzperle erhaltenen Krystalle sind trotz ihrer scheinbar quadratischen Form nicht Anatas (TiO_2), sondern rhomboëdrisches Sesquioxyd (Ti_2O_3) (Brauns, J. Mineral. **1892,** II, 237).

Alaune des Titansesquioxyds siehe unter „Titan und Schwefel“.

Titansuperoxyd TiO_3.

Pertitanate. Verbindungen von TiO_3 (siehe Bd. II, 1, S. 569) mit Metallperoxyden. Darstellung. Zu dem nach Classen dargestellten Titansuperoxyd wird ein Ueberschuss von gekühltem Wasserstoffsuperoxyd und so viel der betreffenden Base zugesetzt, bis sich TiO_3 gelöst hat.

Kaliumpertitanat (Pertitanat-Kaliumsuperoxyd)

$$\begin{matrix}K_2O_4 \\ K_2O_2\end{matrix}>TiO_3 + 10\,H_2O.$$

Eine bei 0° weisse krystallin. Masse, die bei gew. T. zerfliesst, O verliert und gelb wird.

Natriumpertitanat (Pertitanat-Natriumsuperoxyd)

$$(Na_2O_2)_4 \cdot Ti_2O_7 + 10\,H_2O.$$

Weisse, aus kleinen Prismen bestehende Masse; beständiger als das K-Salz; entwickelt beim Lösen in Wasser O, ist an der Luft einige Stunden beständig. Durch Zersetzung mit Wasser entsteht **neutrales Natriumpertitanat** $Na_2O_2 \cdot TiO_3 + 3\,H_2O$; wird aus der Lsg. ölig abgeschieden und erstarrt zu einem gelben Pulver; entwickelt mit H_2SO_4 Wasserstoffsuperoxyd. (TiO_3 selbst entwickelt kein H_2O_2.)

Neutrales Ammoniumpertitanat-Wasserstoffsuperoxyd $(NH_4)_2O_2 \cdot TiO_3 \cdot H_2O_2$. Titansuperoxyd wird mit H_2O_2 übergossen, ein Ueberschuss von NH_3 zugefügt und mit Alk. gefällt. Gelbe Prismen. An der Luft ziemlich beständig, dissociirt in wässeriger Lsg. und entwickelt O; explodirt beim Erh. schwach.

Neutrales Bariumpertitanat $BaO_2 \cdot TiO_3 + 5\,H_2O$, durch doppelte Umsetzung des Na-Salzes mit $BaCl_2$ erhalten; voluminöser gelber Niederschlag, nach dem Trocknen gelbes Pulver. H_2SO_4 entwickelt H_2O_2, Salzsäure macht Cl frei. (Melikoff und Pissarjewski, B. **31,** 678 u. 953.)

Ueber die Konstitution dieser Pertitanate siehe Melikoff und Pissarjewski (Z. anorg. Ch. **18,** 59; **19,** 413).

Säurederivate der Titansäure und deren Salze.

Titanschwefelsäuren. Beim Erh. von TiO_2 mit konz. H_2SO_4 auf 120° entsteht $2\,TiO_2 \cdot 3\,SO_3 + 3\,H_2O$; diese Verbindung verwandelt sich beim Erh. auf 225° in rhomboëdrische Kryst. $TiO_2 \cdot SO_3$. Eine Lsg. von TiO_2 in verd. H_2SO_4 (1 : 1) scheidet beim Erh. über 100° lange Nadeln $TiO_2 \cdot SO_3 + 2\,H_2O$ ab. Eine Lsg. von 0,5 Theilen TiO_2 in 1 Theil H_2SO_4 und 1,5 Theilen Wasser liefert bei 100° Kryst. $2\,TiO_2 \cdot SO_3 + H_2O$; bei 130° Kryst. $7\,TiO_2 \cdot 2\,SO_3 + H_2O$. — Verdünntere H_2SO_4 (2—10 Theile Wasser) liefert unterhalb 175° Sulfate, oberhalb dieser T. wasserfreie, kryst. TiO_2. — Eine Lsg. von TiO_2 in sehr verd. H_2SO_4 (100—1000 Theile H_2O) ergibt bei gew. T. die Verbindung $5\,TiO_2 \cdot SO_3 + 5\,H_2O$. — (Blondel, Bl. [3] **21,** 262; Ch. C. **99,** I, 918.)

Das Monohydrat $TiO_2 . SO_3 . H_2O$ (Merz, Bd. II, 1, S. 582) erhielten Rosenheim und Schütte durch Kochen von Titansäurehydrat mit alkoholischer H_2SO_4 (Z. anorg. Ch. **26**, 251).

Kaliumtitansulfat $2K_2SO_4 . 3TiOSO_4 + 10H_2O$, erhalten durch Versetzen einer mit Titansäurehydrat fast abgesättigten konz. H_2SO_4 mit einer wässerigen Lsg. von K_2SO_4. Weisse, verfilzte Nadeln.

Kaliumtitansulfat $K_2Ti(SO_4)_3$ (Warren) siehe Rosenheim und Schütte l. c.

Ammoniumtitansulfat $(NH_4)_2SO_4 . TiOSO_4 + H_2O$, durch Zusatz von $(NH_4)_2SO_4$ zu einer Lsg. von Titansäure in konz. H_2SO_4 erhalten, bildet weisse, verfilzte Nadeln (Rosenheim und Schütte).

Titanchromsäuren. Aus einer Lsg. von Titansäure in konz. CrO_3-Lsg. fallen beim Verdünnen Niederschläge aus, die mit zunehmender Verdünnung immer reicher an TiO_2 werden:

$$3TiO_2 . 2CrO_3 . H_2O; \quad 2TiO_2 . CrO_3 . 2H_2O; \quad 3TiO_2 . CrO_3 . 3H_2O.$$

Ammoniumsalz $(NH_4)_2O . TiO_2 . 3CrO_3 + H_2O$. Hexagonale Prismen. (Blondel, Bl. [3] **19**, 218; Ch. C. **98**, I, 879.)

Titansäure und organische Säuren.

Titanoxalsäure $TiO = (COO - COOH)_2 + 3H_2O$ erhielt Péchard (C. r. **116**, 1513; Ch. C. **93**, II, 357) durch Zersetzung des Ba-Salzes mit H_2SO_4. Lange Nadeln.

Titanoxalat-Alkohol $TiO = C_2O_4 . C_2H_6O$ wird erhalten durch Kochen einer alkohol. Oxalsäurelsg. mit TiO_2 (Rosenheim und Schütte, Z. anorg. Ch. **26**, 251).

Kaliumtitanoxalat $TiO = (COO - COOK)_2 + 2H_2O$ aus einer Lsg. von TiO_2 in KHC_2O_4. Farblose, trikline Kryst. (Péchard, Rosenheim und Schütte).

Ammoniumtitanoxalat $TiO = (COO - COONH_4)_2 + H_2O$ aus einer Lsg. von TiO_2 in $NH_4HC_2O_4$. Grosse durchsichtige Kryst. (Rosenheim und Schütte).

Bariumtitanoxalat $TiO = (COO - COO)_2Ba + 2H_2O$ wird aus der Lsg. des K-Salzes mit $BaCl_2$ krystallinisch gefällt (Péchard).

Dititansäureoxalat $\begin{matrix} COO - TiO \\ | \\ COO - TiO \end{matrix} \!\!>\! O + 12H_2O$ wird aus einer salzsauren Lsg. von TiO_2 durch Oxalsäure und Fällung mit Alk. erhalten (Rosenheim und Schütte).

Titantartrate. Aus Lsgn. von Titansäurehydrat in Bitartraten erhielten Rosenheim und Schütte (l. c.) die folgenden amorphen Doppelsalze:

$$2K_2O . 2TiO_2 . 3C_4H_4O_5 + 6H_2O; \quad 2Na_2O . 2TiO_2 . 3C_4H_4O_5 + 10H_2O;$$
$$2(NH_4)_2O . 2TiO_2 . 3C_4H_4O_5 + 10H_2O.$$

Dieselben sind aufzufassen als Doppelsalze neutraler Alkalitartrate mit Dititansäuretartrat:

$$2R_2C_4H_4O_6 + \left.\begin{array}{l}COO-TiO \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ COO-TiO\end{array}\right\rangle O + x\,H_2O.$$

Titantartrat $Ti(C_4H_4O_6)_2 + 4H_2O$ wurde aus einer Lsg. von TiO_2 in konz. wässeriger Weinsäure als amorphes Pulver erhalten. $[\alpha_D]^{15^0}$ der Lsg. $140,8^0$, für 1,5 g wasserfreier Substanz in 100 ccm.

Dititansäuretartrat $\left.\begin{array}{l}COO-TiO \\ | \\ (CHOH)_2 \\ | \\ COO-TiO\end{array}\right\rangle O + 7H_2O$ wird wie das entsprechende Oxalat aus einer salzsauren Lsg. von TiO_2 mit Weinsäure und Alk. erhalten. Amorpher, weisser Niederschlag (Rosenheim und Schütte).

Ueber krystallisirte Alkalititantartrate, -citrate und -mukate siehe Henderson, Orr und Whitehead (Proc. Soc. **15**, 107; Soc. **75**, 542; Ch. C. **99**, I, 1158). Vergl. hierzu Rosenheim (Z. anorg. Ch. **26**, 256).

Dititansäuremalat $\left.\begin{array}{l}COO-TiO \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COO-TiO\end{array}\right\rangle O.$ Krystallinischer Niederschlag aus wässeriger Lsg. von $TiCl_4$ mit Aepfelsäure (Berg, Z. anorg. Ch. **15**, 328).

Titan und Chlor.

Titantetrachlorid $TiCl_4$.

Ueber das Gleichgewicht bei der Hydrolyse von wässerigen $TiCl_4$-Lsgn. siehe bei v. Kowalewsky (Z. anorg. Ch. **25**, 189).

Titanchloridchlorwasserstoffsäure H_2TiCl_6. Lsgn. von $TiCl_4$ in konz. HCl sind gelb und enthalten nach den Resultaten von Leitfähigkeitsmessungen eine komplexe Säure H_2TiCl_6 (v. Kowalewsky).

Auch die grüngelbe Lsg., die TiO_2 mit alkoholischer oder ätherischer Salzsäure gibt, enthält die Titanchloridchlorwasserstoffsäure (Rosenheim und Schütte, Z. anorg. Ch. **26**, 239); im unlösl. Rückstand bleibt ein krystallinisches **Titansäurechlorid** mit Krystalläther verbunden: $TiCl_3(OH) . (C_2H_5)_2O$.

Titanchlorid-Ammoniak $TiCl_4 . 6NH_3$. Beim Einleiten von NH_3-Gas in eine Lsg. von $TiCl_4$ in wasserfreiem Ae. als brauner Niederschlag erhalten; verliert an der Luft unter Entfärbung $2NH_3$ (Rosenheim und Schütte; vergl. Rose, Persoz, Bd. II, 1, S. 587); analog wird mit Pyridin die Verbindung $TiCl_4 . 6C_5H_5N$ gewonnen.

Ammoniumtitanchlorid $(NH_4)_2TiCl_6 + 2H_2O$ entsteht beim Schütteln einer Lsg. von $TiCl_4$ in rauchender HCl mit NH_4Cl als gelber, krystallinischer Niederschlag; ist an der Luft sehr unbeständig. — Durch Einwirkung der Chlorhydrate des Pyridins, Chinolins und Anilins auf eine alkohol. salzsaure Lsg. von H_2TiCl_6 entstehen gelbe Kryst. von $(C_5H_5N)_2H_2TiCl_6$; $(C_9H_7N)_2H_2TiCl_6$ und $(C_6H_5NH_2)_4H_4TiCl_8$ (Rosenheim und Schütte).

Ein dem Siliciumchloroform entsprechendes **Titanchloroform** konnte von Schneider nicht erhalten werden (Z. anorg. Ch. 8, 81). Ueber die oxydirende Einwirkung von $TiCl_4$ auf Anilin siehe Kling (Bl. [3] **19,** 190; Ch. C. **98,** I, 890).

Titantrichlorid $TiCl_3$.

Titantrichlorid-Hexahydrat $TiCl_3 . 6H_2O$ wird erhalten, wenn eine 30%ige $TiCl_4$-Lsg. mit Hülfe des elektrischen Stromes reduzirt und in die violette Flüss. unter guter Kühlung trockene HCl eingeleitet wird. Violettes Salz, sehr llösl. in H_2O. Oxydirt sich an feuchter Luft rasch, wobei die Farbe in Weiss übergeht. Die Lsgn. des Salzes entfärben sich an der Luft allmählich unter Ausscheidung von Titanoxychloriden. Die Lsgn. wirken stark reduzirend. NH_3 fällt einen schwarzen Niederschlag, der an der Luft erst blau, schliesslich weiss wird (Polidori, Z. anorg. Ch. **19,** 306).

Titan und Brom.

Titanbromidbromwasserstoffsäure H_2TiBr_6 bildet sich beim Einleiten von HBr-Gas in die alkoh. oder äther. Lsg. von $TiBr_4$. Blutrothe Lsg., im freien Zustande nicht bekannt; die alkohol. Lsg. scheidet beim Einengen im Vakuum ein Titansäurebromid $Ti(OH)_3Br + 1\frac{1}{2} H_2O$ (?) ab.

Ammoniumtitanbromid $(NH_4)_2TiBr_6 + 2H_2O$ scheidet sich in schwarzrothen Krystallen aus einer mit NH_4Br geschüttelten Lsg. von $TiBr_4$ in rauchender HBr ab. Zersetzt sich an der Luft sofort.

Dargestellt wurden ferner **Pyridintitanbromid** $(C_5H_5N)_2H_2TiBr_6$, schwarzrothe, metallglänzende Kryst., und **Pyridintitanoxybromid**

$$3(C_5H_5NHBr)TiOBr_2.$$

Gelbe Nadeln (Rosenheim und Schütte, Z. anorg. Ch. **26,** 249).

Titan und Jod.

Titanjodidjodwasserstoffsäure. Rauchende HJ löst Titansäurehydrat zu einer dunkelroth, fast schwarz gefärbten Flüss. (Rosenheim und Schütte).

Titan und Fluor.

Titanfluoridfluorwasserstoffsäure. In der Lsg. von TiO_2 in konz. HFl ist eine komplexe Säure H_2TiFl_6 anzunehmen (v. Kowalewsky, Z. anorg. Ch. **25**, 189).

Kaliumtitanfluorid K_2TiFl_6. Das wasserfreie Salz entsteht aus dem wasserhaltigen (siehe Bd. II, 1, S. 592) beim Umkrystallisiren aus konz. HFl oder HCl (Marchetti, L'Orosi **18**, 181; Ch. C. **95**, II, 524).

Fluoroxypertitanate
(vergl. Bd. II, 1, S. 594).

Kaliumfluoroxypertitanat $TiO_2Fl_2 . 2KFl$. Durch Behandeln des normalen Kaliumtitanfluorids $TiFl_4 . 2KFl$ mit H_2O_2 erhält man eine gelbe Lsg., welche ein Gemisch des Ausgangsproduktes mit Kaliumfluoroxytitanat ausscheidet; durch Wiederauflösen in H_2O_2 kann man letzteres anreichern, ohne es ganz rein zu erhalten.

Ammoniumfluoroxypertitanate. Behandelt man Ammoniumfluortitanat $TiFl_4 . 2NH_4Fl$ mit H_2O_2 unter Neutralisirung der frei werdenden HFl und Zufügung von NH_4Fl, so kryst. kleine gelbe Oktaëder von $TiO_2Fl_2 . 3NH_4Fl$ (Piccini, Z. anorg. Ch. **10**, 438).

Titan und Schwefel.

Alaune des Titansesquioxyds.

Cäsiumtitanalaun $Cs_2SO_4 . Ti_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Darstellung. TiO_2 wird in einem kleinen Ueberschusse verd. kalter H_2SO_4 (1 : 10) gelöst, die berechnete Menge Cs_2SO_4-Lsg. zugefügt und in einem Thoncylinder mittelst des elektrischen Stromes kathodisch reduzirt. Der auskrystallisirende Niederschlag wird aus mit H_2SO_4 angesäuertem Wasser umkryst. — Kleine glänzende, hellviolette Kryst. Zersetzen sich in reinem Wasser unter Abscheidung von TiO_2; beim Erwärmen an der Luft tritt Oxydation unter Wasserverlust ein. Krystallsystem: Regulär, pentagonal-hemiëdrisch; Oktaëder und Pyritoëder, Würfel selten. (Gemessen von Bartalini.)

Rubidiumtitanalaun $Rb_2SO_4 . Ti_2(SO_4)_3 + 24H_2O$. Darstellung analog der des Cs-Alauns. Lebhaft rothe Kryst., in Verhalten und Krystallausbildung dem Cs-Salze gleich. (Gemessen von Bartalini.) (Piccini, Z. anorg. Ch. **17**, 355; G. **25**, 542.)

Eine Zusammenstellung der neu dargestellten Alaune siehe unter Rubidium und Cäsium.

Titan und Stickstoff.

Titanstickstoff. Das bei der Reduktion von TiO_2 mit Kohle im elektrischen Ofen sich bildende Nitrid ist eine bronzefarbene Masse der Zusammensetzung Ti_2N_2 (siehe unter Titan) (Moissan, C. r. **120**, 290;

Bl. [3] **13,** 959; Ch. C. **95,** I, 595). — Schneider (Z. anorg. Ch. **8,** 81) fand, dass das durch Erh. von Titanchloridammoniak erhaltene blaue Nitrid Ti_3N_4 stets sauerstoffhaltig ist; beim Erh. zur Weissglut bildet sich ein stabiles bronzegelbes Nitrid (Ti_2N_2?). Das von Wöhler beschriebene Nitrid TiN_2 konnte durch Erh. der blauen Verbindung im N-Strome nicht erhalten werden.

Titan und Kohlenstoff.

Titankarbid TiC entsteht bei Einwirkung eines Stromes von 1000 Amp. und 70 Volt auf ein Gemisch von 160 Theilen TiO_2 und 70 Theilen C und kann durch HCl von überschüssigem Ti befreit werden (Moissan, C. r. **120,** 290; Bl. [3] **13,** 959; Ch. C. **95,** I, 595).

Titankohlenstoffstickstoff, Cyanstickstofftitan $Ti_{10}C_2N_8$. Versuche zur Synthese dieses Körpers durch Glühen der Verbindung $TiCl_4 . CNBr$ mit NH_3, sowie durch Ueberleiten eines Gemenges von Cyan und Stickstoff über glühendes Titan schlugen fehl (Schneider, Z. anorg. Ch. **8,** 81).

Ueber das Vorkommen von $Ti_{10}C_2N_8$ im Lösungsrückstande hochprozentigen Ferromangans siehe Hogg (Ch. N. **68,** 163; Ch. C. **93,** II, 914). SG. 4,1 bis 5,1 (Hogg); 5,28 (Franck, Ch. Z. **21,** 520).

Titanrhodanide. Bei der Einwirkung von Bleirhodanid auf eine Lsg. von TiO_2 in ätherischer HCl scheiden sich neben Persulfocyansäure schwarze, stark kantharidenglänzende Nadeln von **trithiocyanursaurem Titan** $Ti(C_3N_3S_3H_2)_4$ aus; beim Kochen mit Alk., Ae. oder Wasser zersetzen sich dieselben unter Abgabe von $C_3N_3C_3H_3$.

Titanoxyrhodanid $TiO(SCN)_2 + 2H_2O$ scheidet sich als krystallin. braunrothes Pulver aus der Lsg. von Titansäurehydrat in 10%iger wässeriger Rhodanwasserstoffsäure beim Einengen über H_2SO_4 aus.

Kaliumtitanoxyrhodanid $K_2TiO(SCN)_4 + H_2O$. Tiefrothe, hygroskopische Kryst. aus einer Lsg. von TiO_2 und KSCN in HSCN; zersetzt sich beim Erwärmen der wässerigen Lsg.

Dargestellt, aber nicht ganz rein erhalten wurden ferner das NH_4-, das Na- und das Ba-Salz.

Das **Pyridinsalz** $(C_5H_5N)_2H_2TiO(SCN)_4$ bildet purpurrothe glänzende Kryst.; das **Chinolinsalz** $(C_9H_7N)_2H_2TiO(SCN)_4 + 4H_2O$ ist ein gelbbrauner Niederschlag.

(Rosenheim und Schütte, Z. anorg. Ch. **26,** 249; Rosenheim und Cohn, Z. anorg. Ch. **28,** 167.)

R. J. Meyer.

Germanium.

i. AG = 72; d. AG. 71,5.

Vorkommen. Penfield untersuchte ein aus Bolivia stammendes Germaniummineral, den Canfieldit. Dasselbe ist im Gegensatz zum monoklinen Argyrodit regulär kryst. (beobachtet Oktaëder und Rhombendodekaëder), ist aber mit Argyrodit gleich zusammengesetzt. Aus erneuten Analysen beider Mineralien leitet Penfield die Formel $Ag_8GeS_6 = 4Ag_2S.GeS_2$ ab, während Winkler $Ag_6GeS_5 = 5Ag_2S.GeS_2$ annahm (Am. J. Sc. [3] **46,** 107; Ch. C. **93,** II, 833). — v. Chroustschoff wies im Samarskit bis 1,5 % Ge nach; Spuren finden sich im Tantalit, Fergusonit, Niobit, Gadolinit etc. (J. russ. phys.-chem. Ges. **1892,** 130; Z. Kryst. **24,** 516).

R. J. Meyer.

Zirkonium.

i. AG. = 90,7; d. AG. 90,0.

Atomgewicht. Venable bestimmte das AG. des Zirkoniums durch Ueberführung des Oxychlorides $ZrOCl_2 + 3H_2O$ in ZrO_2 zu 90,78 (O = 16) (Am. Soc. **20,** 119; Ch. C. **98,** I, 708).

Metallisches Zr erhielt Moissan (C. r. **116,** 1122; Ch. C. **93,** II, 191) durch Reduktion von ZrO_2 in einem Kohletiegel im elektrischen Ofen; operirt man mit einem Ueberschuss von Kohle, so bildet sich ein Karbid, welches durch erneute Behandlung mit einem Ueberschuss von ZrO_2 in Metall verwandelt werden kann. SG. 4,25. — Troost (C. r. **116,** 1227; Ch. C. **93,** II, 191) erhielt durch Reduktion von ZrO_2 mit Zuckerkohle in CO_2-Atm. mit Anwendung eines Stromes von 30 bis 35 Amp. und 70 Volt ein gekohltes Zirkonium, dessen C-Gehalt sich vermindern liess, indem man den Kohletiegel mit ZrO_2 ausfütterte. (Vergl. Zirkonium und Kohlenstoff.)

Durch Reduktion von ZrO_2 mit Magnesium erhielten Dennis und Spencer (Am. Soc. **18,** 673; Ch. C. **96,** II, 651) nur wenig Metall; auch aus Kaliumzirkonfluorid und Natrium bildet sich ein stark mit

Oxyd verunreinigtes Metall; doch kann dasselbe durch Abschlämmen und Reinigen mit verd. HCl bei 40° isolirt werden.

Das Metall ist paramagnetisch (St. Meyer, M. **20,** 793; Wiedem. A. **68,** 324).

Zirkonium und Sauerstoff.

Zirkoniumdioxyd ZrO_2.

Natürliches Vorkommen. Der zu Rakwana auf Ceylon vorkommende **Baddeleyit** besteht aus reiner ZrO_2; er kryst. monoklin, während künstliche Zirkonerde nach Nordenskiöld quadratisch, nach Lévy und Bourgeois dimorph: quadratisch und hexagonal kryst. Der Baddeleyit zeigt starke negative Doppelbrechung und ist dichroïtisch (grünlichgelb bis braun). SG. 6,025 (Fletcher, Min. Mag. London **10,** 148; Ch. C. **93,** II, 237).

Darstellung und Bildung. Pulverisirter Zirkon (Zirkoniumsilikat) wird mit überschüssigem Kohlenstoff gemengt der T. des elektrischen Lichtbogens (30 bis 35 Amp. und 70 Volt) ausgesetzt. Hierbei verflüchtigt sich die SiO_2; der Rückstand enthält noch 1 bis 1,5 % SiO_2. Ohne Zusatz von Kohlenstoff schmilzt das Mineral und die SiO_2 verflüchtigt sich nur sehr langsam (Troost, C. r. **116,** 1428; Ch. C. **93,** II, 356).

Darstellung reiner Zirkonerde nach Moissan und Lengfeld (C. r. **122,** 651; Ch. C. **96,** I, 887). Gepulverter Zirkon wird mit Zuckerkohle gemischt im elektrischen Ofen in einem Kohletiegel mittelst eines Stromes von 1000 Amp. und 40 Volt 10 Minuten lang erhitzt. Das Silicium verflüchtigt sich; es bleibt eine geschmolzene, metallisch aussehende Masse zurück, die hauptsächlich aus Karbid besteht. Dieselbe wird bei dunkler Rothglut im Cl-Strome erhitzt. Der Rückstand wird mit kochender konz. HCl behandelt; es bleibt fast reines $ZrCl_4$ zurück, welches in Wasser gelöst wird. Die Lsg. wird mit HCl versetzt, zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die wässerige Lsg. mit NH_3 gefällt. Man erhält so reines Zirkonerdehydrat, welches geglüht wird.

Zirkon ist fein pulverisirt durch halbstündiges Schmelzen mit saurem Kaliumfluorid auf dem Bunsenbrenner aufschliessbar (H. Traube, J. Min. **10,** Beilageband, 470).

Eigenschaften. ZrO_2 schmilzt im elektrischen Ofen und verflüchtigt sich als weisser Rauch, der sich in Form eines weissen Pulvers kondensirt; dasselbe ritzt Glas. SG. 5,10 (Moissan), 5,489 (Venable und Belden, Am. Soc. **20,** 273; Ch. C. **98,** I, 1095). Stark geglühtes ZrO_2 ist in allen Säuren, ausser in HFl, unlösl.

Zirkonerdehydrat $Zr(OH)_4$.

Das mit NH_3 gefällte Hydroxyd enthält je nach der Wahl der Waschflüssigkeit (Alk., Ae. u. s. w.) wechselnde Wassermengen; es ist lösl. in HCl, HFl, HBr, HNO_3, sehr wlösl. in HJ. Von organischen

Säuren ist Oxalsäure das beste Lösungsmittel; lösl. ist das Hydroxyd auch in Ammoniumkarbonat und -tartrat; aus der Luft absorbirt es CO_2 (Venable und Belden, Am. Soc. **20,** 273; Ch. C. **98,** I, 1095).

Zirkoniumtrioxyd ZrO_3.

ZrO_3 (Cleve) verliert O schon beim Stehen an der Luft; zerfällt bei 75° vollständig. — Bildungswärme siehe Pissarjewski (J. russ. phys.-chem. Ges. **32,** 609; Z. anorg. Ch. **25,** 378).

Natriumperzirkonat $Na_4Zr_2O_{11} + 9H_2O$ (?) wird erhalten durch Lösen von ZrO_3 in 2%igem H_2O_2 und NaOH und Fällung mit Alk. Amorphes Pulver.

Kaliumperzirkonat $K_4Zr_2O_{11} + 9H_2O$ (?). Darstellung analog der des Na-Salzes (Pissarjewski). Mikr. Kryst.

Diese Perzirkonate entwickeln mit verd. H_2SO_4 Wasserstoffsuperoxyd, mit konz. H_2SO_4 Ozon.

Zirkonsäure und Säuren.

Zirkoniumoxalate.

$\mathbf{Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2Zr(OH)_4}$. Gelatinöser Niederschlag, erhalten durch Zusatz konz. Oxalsäurelsg. zu schwach saurer Lsg. von $ZrCl_4$.

$\mathbf{Zr(C_2O_4)_2 \cdot C_2H_2O_4 + 8H_2O}$. Feiner Niederschlag, erhalten durch Lösen von $Zr(OH)_4$ in Oxalsäurelsg. unter Zusatz von HCl.

$\mathbf{Zr(C_2O_4)_2 \cdot 3Na_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 + 5H_2O}$. $Zr(OH)_4$ wird in überschüssiger Oxalsäure gel. und die konz. Lsg. durch NaOH fast neutralisirt. Kleine Prismen.

$\mathbf{2Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2K_2C_2O_4 \cdot H_2C_2O_4 + 8H_2O}$. Darstellung analog der des Na-Salzes.

$\mathbf{Zr(C_2O_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2C_2O_4}$. Darstellung analog der des Na-Salzes (Venable und Baskerville, Am. Soc. **19,** 12; Ch. C. **97,** I, 905). Aus $ZrCl_4$-Lsg. wird durch Ammoniumcitrat ein Niederschlag der annähernden Zusammensetzung $Zr_2(C_6H_5O_7)(NH_4)_3$ gefällt (Harris, Am. **20,** 871; Ch. C. **99,** I, 408).

Zirkoniumsilikate. Ueber die Verflüchtigung der SiO_2 aus natürlichem Zirkon siehe unter Zirkonium (Metall).

Durch Erh. von gelatinöser Kieselsäure und gelatinösem Zirkonsäurehydrat mit Wasser unter Druck erhielt v. Chroustschoff Krystalle von der Zusammensetzung des Zirkons $ZrO_2 \cdot SiO_2$; beim Zusatz von Aluminiumhydroxyd entstand ein kryst. Zirkonium-Aluminiumsilikat der Zusammensetzung $ZrO_2 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 + 4H_2O$ in hexagonalen Tafeln. SG. 2,87 (Bl. Petersb. [3] **35,** 343; J. Min. **1892,** II, 232).

Ueber das Vorkommen von Zirkon im Monazitsande siehe unter Thorium.

Zirkonsäuresalze.

Zirkoniate.

Darstellung. Die Karbonate der Alkalien wirken auf ZrO_2 beim Schmelzen kaum ein, auch die Chloride der Alkalimetalle setzen

sich beim Schmelzen mit ZrO_2 nicht um; durch Fällung der Lsg. eines Zr-Salzes mit Alkalihydroxyd erhält man alkalihaltige Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, ebensowenig können aus der Lsg. von Zirkoniumhydroxyd in konz. Alkalilauge wohldefinirte Zirkoniate erhalten werden; die besten Resultate erhält man beim Schmelzen der auf dem Wasserbade getrockneten ZrO_2 mit Hydroxyden oder beim längeren Erh. mit Oxyden (Venable und Clarke, Am. Soc. **18**, 434; Ch. C. **96**, II, 11).

Abscheidung von ZrO_2. Trennung von SiO_2. Beim Eindampfen mit HCl ist es unzweckmässig vollständig einzutrocknen, weil dadurch $ZrCl_4$ zum Theil zersetzt und unlösl. wird. Ist der grösste Theil der SiO_2 durch vorsichtiges Erwärmen abgeschieden, so wird der Rückstand — $ZrCl_4$ und etwas SiO_2 — geglüht und der Rest der SiO_2 durch HFl entfernt (Venable, Am. Soc. **16**, 469; Ch. C. **94**, II, 299). — Zr lässt sich quantitativ durch Kochen einer nahezu neutralen Lsg. des Chlorids mit SO_2 abscheiden. (Trennung von Eisen.) (Baskerville, Am. Soc. **16**, 475; Ch. C. **94**, II, 299.)

Ueber die Trennung von Thorium s. d.

Zirkonium und Chlor.

Zirkoniumtetrachlorid $ZrCl_4$. Darstellung. Durch Lösen von Zirkonhydroxyd in konz. HCl wird kein neutrales Chlorid erhalten. (Vergl. Linnemann, Ch. Z. **9**, 1244; Venable, Am. Soc. **16**, 469; **17**, 842; Ch. C. **94**, II, 299; **96**, I, 15.) — Beim Erh. von geglühter ZrO_2 mit PCl_5 im Vakuum tritt bei 190° Reaktion ein. Durch Sublimation im Cl-Strome erhält man Krystalle von $ZrCl_4$ (Smith und Harris, Am. Soc. **17**, 654; Ch. C. **95**, II, 590).

$ZrCl_4 . 8NH_3$ fällt beim Einleiten von NH_3-Gas in eine ätherische Lsg. von $ZrCl_4$ aus; beim Ueberleiten über das feste Chlorid entsteht **$ZrCl_4 . 2NH_3$**; beim Erh. des Chlorids im NH_3-Strome **$ZrCl_4 . 4NH_3$**. Ausserdem wurden dargestellt Additionsprodukte des Chlorids mit organischen Basen: Methyl-, Aethyl-, Propylamin, Anilin, Toluidin (1 Mol. $ZrCl_4$ + 4 Mol. der Basen), Pyridin, Chinolin, Naphtylamin (2 Mol. der Basen). Weisse oder gelbliche, amorphe Niederschläge (Matthews, Am. Soc. **20**, 815; Ch. C. **99**, I, 15).

Zirkoniumoxychloride. **$ZrOCl_2 + 8H_2O$** wird erhalten durch Abdampfen einer Lsg. des Hydroxyds in HCl. Die Kryst. verlieren an der Luft Wasser, beim Erh. auf 135 bis 140° entweicht Cl.

$ZrOCl_2 + 3H_2O$ entsteht durch Erh. des Oktohydrates im HCl-Strome auf 100°, durch Stehenlassen desselben über H_2SO_4 oder durch Krystallisation aus konz. HCl.

$ZrOCl_2 + 6H_2O$ bildet sich, wenn man eine sehr konz. Lsg. des Oxychlorids in starke HCl eintropfen lässt. (Venable und Baskerville, Am. Soc. **20**, 321; Ch. C. **98**, II, 87.)

Zirkonium und Brom.

$ZrBr_4 . 4NH_3$ aus einer ätherischen Lsg. von $ZrBr_4$ und NH_3-Gas erhalten; ausserdem wurden dargestellt Additionsprodukte mit Aethylamin, Anilin und Pyridin, die denen des Chlorids vollkommen entsprechen (Matthews, Am. Soc. **20,** 839; Ch. C. **99,** I, 15).

Zirkoniumoxybromide. Dieselben bilden sich durch Zersetzung von $ZrBr_4$ mit Wasser oder durch Lösen des Hydroxyds in HBr. Venable und Baskerville (Am. Soc. **20,** 321; Ch. C. **98,** II, 87) stellten folgende Verbindungen dar:

$ZrOBr_2 + 8H_2O$, feine Nadeln aus Wasser.

$ZrOBr_2 + 13H_2O$ durch Eindampfen der Lsg. von $Zr(OH)_4$ in HBr erhalten, zieht Feuchtigkeit an und geht in **$ZrOBr_2 + 14H_2O$** über.

$ZrOBr_2 + 4H_2O$ entsteht durch Trocknen des vorhergehenden Salzes im HBr-Strome bei 100 bis 120°. — Durch Sättigen von 48%igem HBr mit $Zr(OH)_4$ unter Kochen werden die Oxybromide **$ZrBr(OH)_3 + 2H_2O$** und **$ZrBr(OH)_3 + H_2O$** erhalten.

Zirkonium und Jod.

Zirkoniumtetrajodid ZrJ_4 bildet sich als krystallinisches Sublimat, beim Ueberleiten von HJ-Dämpfen über rothglühendes Zirkonium. Mikroskop. Würfel, in Wasser unlösl., schmilzt beim Erh. an der Luft und sublimirt, ist nicht hygroskopisch (Dennis und Spencer, Am. Soc. **18,** 673; Ch. C. **96,** II, 651).

Kalt gefälltes $Zn(OH)_4$ löst sich in wässeriger HJ; die Lsg. scheidet beim Eindampfen Nadeln ab (Venable und Baskerville, Am. Soc. **20,** 321; Ch. C. **98,** II, 87).

Zirkonium und Fluor.

Zirkoniumdoppelfluoride. Wells und Foote (Z. anorg. Ch. **10,** 434; Am. J. Sc. [4] **1,** 18; **3,** 466; Ch. C. **97,** II, 94) erhielten folgende Doppelsalze aus Lsgn. von $ZrFl_4$ und Fluoriden:

$2CsFl . ZrFl_4$, hexagonale Tafeln; **$CsFl . ZrFl_4 + H_2O$**, monoklin. Beide Doppelsalze lassen sich unzersetzt umkrystallisiren; bei einem sehr grossen Ueberschusse an $ZrFl_4$ scheiden sich aus der Lsg. Krystalle von **$2CsFl . 3ZrFl_4 + 2H_2O$** aus, die sich beim Umkrystallisiren theilweise in $CsFl . ZrFl_4 + H_2O$ zersetzen. — Ferner wurden folgende Li-, Na- und Tl-Doppelsalze erhalten:

$4LiFl . ZrFl_4 + \frac{2}{3} H_2O$ (?); **$2LiFl . ZrFl_4$**; **$2NaFl . ZrFl_4$**; **$TlFl . ZrFl_4 + H_2O$**; **$TlFl . ZrFl_4$**; **$5TlFl . 3ZrFl_4 + H_2O$** und **$3TlFl . ZrFl_4$**.

Zirkonium und Schwefel.

Zirkoniumsulfit $Zn(SO_3)_2 + 7H_2O$. Die neutrale Lsg. von Zirkoniumchlorid wird durch SO_2 beim Kochen gefällt; es entstehen basische Sulfite, die beim Stehen mit überschüssiger SO_2 in Lsg. gehen;

aus der Lsg. kryst. beim Eindunsten über H_2SO_4 $Zn(SO_3)_2 + 7H_2O$ (Venable und Baskerville, Am. Soc. **17**, 448; Ch. C. **95**, II, 15).

Zirkonium und Stickstoff.

Zirkoniumnitride. $\mathbf{Zr_3N_8}$ bildet sich beim Erh. von $ZrCl_4 . 8NH_3$ im N-Strome als perlgraues, amorphes Pulver, lösl. in HFl. — $\mathbf{Zr_2N_3}$ entsteht beim langsamen Erh. von $ZrCl_4$ in einem Strome von NH_3 zur Rothglut; etwas dunkler als Zr_3N_8 (Matthews, Am. Soc. **20**, 843; Ch. C. **99**, I, 15).

Zirkonium und Kohlenstoff.

Zirkoniumkarbid. Moissan und Lengfeld (C. r. **116**, 1122; **122**, 651; Ch. C. **93**, II, 191; **96**, I, 887) erhielten durch Reduktion von ZrO_2 mit Zuckerkohle im einseitig geschlossenen Kohlerohr mittelst eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt das Karbid **ZrC**. Graue Metallfarbe, ritzt Glas und Quarz und wird durch Wasser zum Unterschiede von Thoriumkarbid auch bei 100° nicht zersetzt. — Troost (C. r. **116**, 1227; Ch. C. **93**, II, 191) stellte bei geringerer Stromintensität (30—35 Amp. und 70 Volt) ein Karbid ZrC_2 dar. (Vergl. unter met. Thorium.)

R. J. Meyer.

Zinn.

i. AG. = 118,5; d. AG. 117,6.

Ueber die Darstellung optisch aktiver Sn-Verbindungen mit „asymmetrischem“ Sn-Atom siehe Pope und Peachey (Proc. Soc. **16,** 42, 116; Ch. C. **1900,** I, 655; II, 34).

Ueber elektrolytische Gewinnung und Reinigung des Zinns siehe Cowper-Coles (Elektroch. Z. **6,** 168; Ch. C. **98,** II, 1222).

Graue Modifikation des Zinns. (Vergl. Bd. II, 1, S. 637.) Die Bedingungen, unter denen das gewöhnliche Zinn in die graue Modifikation übergeht, sind von Cohen und van Eijk (Z. phys. Ch. **30,** 601; **35,** 588; **36,** 513) endgültig festgelegt worden. Nicht nur gegossenes, sondern auch gewalztes Zinn ist dieser Umwandlung fähig. Für die Disaggregation des gegossenen Metalls liegt ein neues Beispiel vor. Durch andauernde strenge Winterkälte wurden die gegossenen Zinnplatten der Bedachung des Rothenburger Postthurmes vollständig korrodirt. Es bildeten sich graue Körnchen vom SG. 5,8466 bei 15°, die nach kurzem Erwärmen sich in weisses Zinn zurückverwandelten und dann SG. 7,144 zeigten (Stockmeier, Verh. d. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte **1893,** II, 97; Ch. C. **94,** II, 409). — Die gleiche Korrosion zeigte später die Bedachung des dem Postthurme benachbarten Rathhausthurmes, der mit gewalztem Zinn gedeckt war, obwohl nicht annähernd so tiefe Temperaturen geherrscht hatten, wie im ersten Falle. Man kann hier eine „Infektion“ des gewalzten Zinns durch verwehte Theilchen des grauen Zinns annehmen. Cohen und van Eijk haben durch Messung der elektromotorischen Kraft eines aus weissem Zinn, Zinnchlorid-Chlorammoniumlsg. und grauem Zinn bestehenden Elementes sowie dilatometrisch die Umwandlungs-T. der beiden Modifikationen zu 20° bestimmt, woraus folgt, dass sich alle Gegenstände aus weissem Zinn unter gewöhnlichen Umständen häufig im metastabilen Zustande befinden. In der Nähe des Umwandlungspunktes ist jedoch die Geschwindigkeit der Umwandlung eine äusserst geringe; dass sie sich auch bei gewöhnlicher T. vollzieht, wenn auch sehr langsam, beweist der Zerfall uralter Zinngeräthe. (Vergl. die Beispiele in Bd. II, 1, S. 637.) Das Optimum der Umwandlung liegt nach Cohen und van Eijk bei — 48°, während bei tieferen T. sich die

Umwandlung wiederum ausserordentlich verlangsamt. Es gelingt jedoch die Umwandlung auch bei T. unweit des Umwandlungspunktes zu realisiren, wenn man das weisse Zinn mit Spuren des grauen in Berührung bringt. Es schreitet dann die Umwandlung, wenn sie einmal begonnen hat, auch bei gew. T. weiter fort. (Cohen und van Eijk, Schaum siehe unten.) Durch eine „Infektion“ mit Keimen von grauem Zinn kann also die Disaggregation schon bei T. von etwa 0^0 schnell vor sich gehen. Erschütterungen sind, im Gegensatz zu der früheren Annahme, auf die Geschwindigkeit der Umwandlung ohne Einfluss; dagegen spielt die „Vorgeschichte“ des Metalles eine Rolle. Zinn, das schon einmal in graues verwandelt und durch höhere T. wieder zurückverwandelt worden war, lässt sich leichter umwandeln, als vorher noch nicht verändertes (Cohen und van Eijk, Cohen l. c.). — Nach Schaum (A. **308**, 18) ist der Uebergang in die graue Modifikation mit Volumvermehrung verbunden. Die sogenannte „stengelige“ Modifikation besteht aus gewöhnlichem Zinn, in dem sich Lagen von grauem Zinn gebildet haben; bei langandauernder Einwirkung von Kälte geht sie ganz in graues Sn über.

Fein vertheiltes Zinn, welches durch Zn aus neutraler oder saurer Lsg. gefällt wird, oxydirt sich leicht, während das aus alkalischer Lsg. gefällte beständig ist. Zur Darstellung von reinem oxydfreien Zinnpulver werden 400 g $SnCl_2$ in 6 L. Wasser gelöst und die Lsg. in 4 L. einer Kalilauge vom SG. 1,33, in der 60 g reines KCN gelöst sind, eingegossen. Der durch Einstellen von Zn-Blechen gefällte Zinnschwamm zerfällt beim Auswaschen mit Wasser in ein hell weissgraues Pulver, das sich weder feucht noch trocken oxydirt (Buchner, Ch. Z. **18**, 1904). — Taucht man ein Sn-Blättchen in die konz. saure Lsg. von $SnCl_2$, die mit Wasser überschichtet ist, so bilden sich an der Trennungsfläche infolge der Potentialdifferenz Zinnkrystalle (siehe Ditte und Metzner, C. r. **117**, 691; Ch. C. **94**, I, 133).

Spez. Wärme von Sn mit einem Gehalt von 0,03 % Fe und 0,008 % Pb zwischen 100 und 115^0 bezogen auf Wasser von 15^0 0,055550 (Bartoli und Stracciati, G. **25**, I, 389; Ch. C. **95**, II, 274). S. $231,9^0$ (Heycock und Neville, Soc. **67**, 160).

Zinn und Sauerstoff.

Zinndioxyd SnO_2.

Das durch Verbrennen von Sn erhaltene Zinndioxyd hat SG. 7,0096 bei 0^0 bezogen auf Wasser von 4^0 (Emich, M. **14**, 345).

Zinnsäurehydrate.

Die beiden nach Bildung und Verhalten verschiedenen Zinnsäurehydrate, die man mit a-(α-)Zinnsäure und b-(β-)Zinnsäure (Metazinnsäure) bezeichnet, sollen nach älterer Ansicht beide als $SnO(OH)_2$ und als $Sn(OH)_4$ existiren; Lorenz (Z. anorg. Ch. **9**, 369) zeigt nun, dass beide Modifikationen je nach der Art und der T. der Entwässerung durch alle erdenklichen Hydratzustände bis zum Anhydrid hindurchgehen, ohne

dass die beiden Hydrate $Sn(OH)_4$ und $SnO(OH)_2$ eine besondere Stellung in dieser Reihe der Hydrate einnehmen. — Die langsame Umwandlung einer wässerigen Lsg. von $SnCl_4$ in Metazinnsäurechlorid (vergl. Bd. II, 1, S. 653 unten) wurde von Lorenz (l. c.) bestätigt; sie geht Hand in Hand mit der Hydrolyse des Lsg. und verläuft analog beim Zinnbromid $SnBr_4$.

Nach Engel (C. r. **124,** 765; **125,** 464, 651, 709) hat die gewöhnliche Zinnsäure aus $SnCl_4$ lufttrocken die Zusammensetzung $SnO_2 + 4H_2O$. An der Luft oder unter Wasser wandelt sie sich zum Theil in Metazinnsäure um, so dass sich ein ganz bestimmter Gleichgewichtszustand zwischen beiden Modifikationen einstellt. Die Metazinnsäure besteht nach Engel in zwei Formen (Metazinnsäure und Parazinnsäure), die sich durch ihren Wassergehalt und durch ihr Verhalten gegen H_2SO_4 unterscheiden. Diesen beiden Formen entsprechen zwei Chloride: Meta- und Parastannylchlorid.

1. Metazinnsäure und Metastannylchlorid. Der Niederschlag, der bei der Einwirkung von Sn auf HNO_3 (1,3—1,4) entsteht, wird in verd. HCl gelöst. Die Lsg. wird durch einen Ueberschuss von HCl gefällt. Der Niederschlag ist in schwach angesäuertem Wasser und Alk. lösl.; er hat nach dem Trocknen über H_2SO_4 und KOH die Zusammensetzung $Sn_5O_9Cl_2 + 4H_2O$ (Metastannylchlorid). Die Lsg. wird durch verd. H_2SO_4 nicht gefällt. Die durch Hydrolyse der Lsg. dieses Chlorids entstehende Zinnsäure ist, an der Luft getrocknet, $Sn_5O_{11}H_2 + 9H_2O$, im Vakuum getrocknet $Sn_5O_{11}H_2 + 4H_2O$. Diese Metazinnsäuren sind in HCl lösl. Die Umwandlung einer verd. $SnCl_4$-Lsg. beruht auf dem Uebergange in Metastannylchlorid:

$$5SnCl_4 + 9H_2O = Sn_5O_9Cl_2 + 18HCl.$$

2. Parazinnsäure und Parastannylchlorid. Erh. man eine mit HCl versetzte Lsg. des Metachlorids auf 100°, so verändert sie sich; denn verd. H_2SO_4 gibt nunmehr einen Niederschlag. Der mit HCl aus der erh. Lsg. abgeschiedene Niederschlag hat keine konstante Zusammensetzung. — Wird die Metazinnsäure $Sn_5O_{11}H_2 + 9H_2O$ mit Wasser gekocht, so gibt sie 2 Mol. H_2O ab, indem sie ebenfalls ihre Eigenschaften ändert. Das so erhaltene Hydrat $Sn_5O_{11}H_2 + 7H_2O$ geht im Vakuum in $Sn_5O_{11}H_2 + 2H_2O$ über. Diese Parazinnsäuren lösen sich nicht in HCl, sondern verbinden sich mit ihr unter Wärmeentwickelung; das so erhaltene Produkt ist in Wasser lösl. Die Lsg. wird mit H_2SO_4 gefällt. Durch Fällung mit HCl erhält man das Parastannylchlorid $Sn_5O_9Cl_2 + 2H_2O$.

Man hat also:

	Lufttrocken	Im Vakuum getrocknet	
Metazinnsäure:	$Sn_5O_{11}H_2 + 9H_2O$	$Sn_5O_{11}H_2 + 4H_2O$	m-Stannylchlorid $Sn_5O_9Cl_2 + 4H_2O$
Parazinnsäure:	$Sn_5O_{11}H_2 + 7H_2O$	$Sn_5O_{11}H_2 + 2H_2O$	p-Stannylchlorid $Sn_5O_9Cl_2 + 2H_2O$

Die Einwirkung von konz. Salpetersäure auf Zinn gibt nach Engel in erster Phase stets Stanninitrat — bei einer Verdünnung von $1HNO_3$ mit 2 Vol. H_2O Stannonitrat —, durch Hydrolyse bildet sich

dann zunächst immer gewöhnliche α-Zinnsäure, die aber, wenn die T. bei der Einwirkung der Säure steigt oder wenn man die abgeschiedene Zinnsäure heiss auswäscht, zum Theil in Metazinnsäure übergeht.

Ueber das Gleichgewicht zwischen Stanno- und Stanninitrat bei der Einwirkung von Salpetersäure verschiedener Konz. und bei verschiedener T. auf Zinn siehe Walker (Ch. N. **67,** 238; Soc. **63,** 845; Ch. C. **93,** II, 21). — Nach van Leent (R. **17,** 86; Mon. scient. [4] **12,** II, 866; Ch. C. **98,** I, 924; **99,** I, 101) hinterlässt eine salpetersaure Lsg. von eisenhaltigem Sn nach dem Eindampfen zur Trockne eine in Wasser in der Kälte völlig lösl. Zinnsäure. Dieselbe enthält Fe und Salpetersäure. Aehnlich wirken Al und Cr.

Kolloidale Zinnsäure.

Ueber die Absorption von HCl und KCl aus wässeriger Lsg. durch kolloidale Zinnsäure siehe van Bemmelen (Z. anorg. Ch. **23,** 111).

Zinnsäure und Säuren.

Zinnoxalsäure. Frisch gesättigtes Zinnsäurehydrat l. sich in einer Lsg. von Oxalsäure auf (Hausmann und Löwenthal, A. **89,** 104). Péchard (C. r. **116,** 1513; Ch. C. **93,** II, 357) erhielt durch Absättigen einer Lsg. von Kaliumbioxalat mit Zinnsäure ein K-Salz $K_2O \cdot SnO_2 \cdot 2C_2O_3 + 7H_2O$, ein entsprechendes Ba-Salz und aus diesem eine freie Zinnoxalsäure. — Rosenheim und Platsch (Z. anorg. Ch. **20,** 308) erhielten dagegen aus Zinnsäure und Kaliumbioxalat ein Salz $3K_2O \cdot 2SnO_2 \cdot 7C_2O_3 + 5H_2O$, in Wasser unzersetzt lösl. Die Lsg. gibt weder die gewöhnlichen Reaktionen auf Sn noch die auf Oxalsäure; das Salz ist also stark komplex. Durch Umsetzung mit $BaCl_2$ entsteht $2BaO \cdot SnO_2 \cdot 4C_2O_3 + 8H_2O$, unlösl. weisse Nadeln. — Eine einheitliche freie Zinnoxalsäure konnte nicht erhalten werden.

Stannitartrate und **Stannicitrate** siehe Henderson, Orr und Whitehead (Proc. Soc. **15,** 107; Ch. C. **99,** I, 1158).

Zinn und Chlor.

Zinntetrachlorid $SnCl_4$.

Darstellung nach Lorenz (Z. anorg. Ch. **10,** 44). $SnCl_4$ lässt sich in grösseren Mengen leicht darstellen durch Einwirkung von Cl auf Sn bei Anwesenheit von etwas $SnCl_4$. Ein einseitig geschlossenes Rohr von 5 bis 6 cm Weite und 75 bis 100 cm Länge, das mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist, wird vollständig mit Zinngranalien gefüllt unter Zugabe von etwas $SnCl_4$. Durch die eine Durchbohrung geht das fast zum Boden reichende Cl-Zuleitungsrohr, die andere trägt einen Rückflusskühler. Die Chlorirung geht schnell von statten und das Produkt ist rein.

Hydrolyse. Ueber die Umwandlung wässeriger $SnCl_4$-Lsgn. in eine andere Modifikation siehe unter Zinnsäure.

Wässerige Lsgn. von $SnCl_4$ zeigen, bevor die Hydrolyse einsetzt, kaum messbare Leitfähigkeit. Die Hydrolyse verläuft sehr langsam; der Endzustand entspricht nicht einer völligen Umwandlung in $Sn(OH)_4$ und HCl, sondern die Reaktion führt zu einem Gleichgewicht

$$SnCl_4 + 4\,H_2O \rightleftarrows Sn(OH)_4 + 4\,HCl;$$

dieses Gleichgewicht wird durch Temperaturänderung in dem Sinne verschoben, dass bei höherer T. die Hydrolyse weniger weit geht als bei tieferer (v. Kowalewsky, Z. anorg. Ch. **23**, 1).

Bei der Elektrolyse wässeriger $SnCl_4$-Lsgn. wandert das Sn nach der Kathode; es besteht also in dieser Beziehung keine Analogie mit $PlCl_4$. — Bestimmung der Ueberführungszahlen durch Dittenberger und Dietz (Wiedem. A. **68** (1899) 653). — Leitfähigkeit wässeriger $SnCl_4$-Lsgn. in Beziehung zur Hydrolyse siehe Kohlrausch (Z. phys. Ch. **33**, 273) und Foster (Phys. Review **9** (1899) 41).

$SnCl_4$ selbst leitet den elektrischen Strom nicht (Walden, Z. anorg. Ch. **25**, 218).

Doppelverbindungen des $SnCl_4$. Durch Einwirkung von NO_2 auf $SnCl_4$ in Chloroform entsteht ein weisser, krystallinischer Niederschlag $SnOCl_2 . 3\,SnCl_4 . N_2O_5$ (Thomas, C. r. **122**, 32; Bl. [3] **15**, 309; Ch. C. **96**, I, 415). — Ueber Doppelsalze von $SnCl_4$ mit organischen Basen siehe Slagle (Am. **20**, 633; Ch. C. **98**, II, 1044); Cook (Am. **22**, 435; Ch. C. **1900**, I, 281); Richardson und Adams (Am. **22**, 446; Ch. C. **1900**, I, 282).

Hingewiesen sei hier ferner auf A. Werner, „Ueber Molekülverbindungen der Zinntetrahalogenide und der Zinnalkyle" (Z. anorg. Ch. **17**, 82).

Zinndichlorid $SnCl_2$.

$SnCl_2$ hat nach Castoro (G. **28**, II, 317; Ch. **99**, I, 407) die einfache Molekulargrösse (Gefrierpunktserniedrigung der Lsg. in Urethan). Nach Young (Am. Soc. **23**, 21; Ch. C. **1901**, I, 816) enthalten salzsaure Lsgn. von $SnCl_2$ Komplexe $HSnCl_3$ und H_2SnCl_4.

Die Oxydation salzsaurer $SnCl_2$-Lsgn. mit freiem O, mit $K_2Cr_2O_7$, $FeCl_3$, H_2O_2 und NaOCl geht in erster Phase nach

$$SnCl_2 + 2\,HCl + O = SnCl_4 + H_2O$$

vor sich; weiterhin wird dann $SnCl_4$ hydrolysirt; die Salzsäure tritt also in die Reaktion ein und wirkt nicht im eigentlichen Sinne katalytisch (Young, Am. Soc. **23**, 119, 450; Ch. C. **1901**, I, 1141; **1901**, II, 619). — Die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen $SnCl_2$ und $FeCl_3$ siehe Noyes (Z. phys. Ch. **16**, 546; **21**, 16).

Die Einwirkung von Jod auf konz. Lsgn. von $SnCl_2$ ergibt isomorphe Mischungen von SnJ_2 und $SnCl_2$ in allen Verhältnissen; weissgelbe bis orangefarbene Nadeln (Young und Adams, Am. Soc. **19**; Ch. C. **97**, II, 539). Nach Thomas (C. r. **122**, 1539; Ch. C. **96**, II, 416) geht die Einwirkung von Jod, in CS_2 gel., auf $SnCl_2$ nach der Gleichung

$$3\,SnCl_2 + 7\,J_2 = 3\,SnJ_4 + 2\,JCl_3$$

vor sich.

Zinn und Brom.

Zinntetrabromid $SnBr_4$.

Darstellung. Durch tropfenweises Zugeben von Brom zu Stücken von Zinn bei 35 bis 59°, kurzes Erh. des Reaktionsproduktes zur Vertreibung des überschüssigen Broms, und Destillation bei 201° (Lorenz, Z. anorg. Ch. **9**, 365). — Die Krystalle sind nach Retgers (Z. Kryst. **22**, 270) doppeltbrechend, daher nicht isomorph mit dem regulär kryst. SnJ_4.

Thomas erhielt durch Einwirkung von NO_2 auf $SnBr_4$ in Chloroform die Verbindung $SnO_2 . 3SnOBr_2 . N_2O_5$ als weissen Niederschlag (C. r. **122**, 32; Bl. [3] **15**, 309; Ch. C. **96**, I, 415).

Zinn und Jod.

Zinntetrajodid SnJ_4.

Nach Retgers (Z. Kryst. **22**, 270) sind die aus den verschiedensten Lösungsmitteln erhaltenen Kryst. von SnJ_4 stets regulär; ebenso die durch Sublimation erhaltenen; bei der Sublimation bilden sich ausserdem schwarzbraune, doppeltbrechende, stark pleochroitische Kryst. einer anderen labilen, nicht regulären Modifikation.

Aus SnJ_4 in Chloroform und NO_2 erhielt Thomas (C. r. **122**, 32; Bl. [3] **15**, 309) eine Verbindung $Sn_5O_{11}(NO_3)_2 + 4H_2O$.

Zinnchlorojodid $SnCl_2J_2$ wird erhalten durch Erh. eines Gemenges von J und $SnCl_2$ über freier Flamme, wobei ein Theil der Masse flüssig wird, oder im geschlossenen Rohr bei 100°. Rothe, bewegliche, schwere Flüss. vom SG. bei 15° 3,287, in H_2O unter starker Wärmeentwickelung und Bildung eines Hydrates lösl. Mit Aether, Aethyl-, Propyl-, Butyl-, Amylalkohol bildet es krystallinische Verbindungen. Beim Erh. zerfällt es nach der Gleichung $2SnCl_2J_2 = SnCl_4 + SnJ_4$. Bei der fraktionirten Dest. bilden sich $SnCl_2$, $SnCl_3J$ und $SnClJ_3$, bei der Dest. im Vakuum entstehen $SnCl_4$ und SnJ_4 (Lenormand, J. ph. [6] **8**, 249; Ch. C. **98**, II, 855).

Zinnbromojodid $SnBr_2J_2$ entsteht durch Einwirkung von Jod auf $SnBr_2$ im geschlossenen Gefäss bei 100°. Orangerothe, kryst. Masse, SG. bei 15° 3,631; in kaltem Wasser lösl.; die Lsg. zersetzt sich bei 80° in SnO_2, HBr und HJ; schmilzt bei 50° zu einer rubinrothen Flüss.; Sied. 225°, bei 230—250° dest. die Verbindung $SnBr_3J$ gelbrothe Kryst.; bei 250—275° bleibt ein Rückstand von $SnBrJ_3$ (Lenormand, J. ph. [6] **10**, 114; Ch. C. **99**, II, 521).

Zinndijodid SnJ_2.

Warden (Pharm. J. Trans. [4] **4**, 61; Ch. C. **97**, I, 456) beobachtete, dass der Niederschlag, der durch KJ-Lsg. aus $SnCl_2$-Lsg. gefällt wird, durch Belichtung krystallinisch wurde und sich theilweise in rubinrothe Nadeln umwandelte.

Löslichkeit von SnJ_2 in H_2O:

Bei	98,5°	84,9°	73,9°	60,1°	51,5°	41°	30,5°	20,8°
lösen sich % SnJ_2	3,43	3,05	2,56	2,09	1,79	1,50	1,21	1,03

Löslichkeit des SnJ_2 in HJ-Lsg. von 23,5°:

In HJ von %	0	3	4	5	6	7	8	9
lösen sich % SnJ_2	1,00	0,26	0,22	0,19	0,16	0,16	0,17	0,21
	10	11	12	13	14	15		
	0,26	0,30	0,45	0,58	0,62	0,81		

Das Minimum bei 6—7 % HJ wird erklärt durch die Bildung einer komplexen Jodozinnsäure, wahrscheinlich $HSnJ_3$, die sich durch Abkühlen einer ges. Lsg. von SnJ_2 in 25%igem HJ in hellgelben Nadeln ausscheidet (Young, Am. Soc. **19**, 845, 851; Ch. C. **98**, I, 89).

Zinn und Schwefel.

Zinnsulfid SnS_2.

F. W. Schmidt erhielt aus der Lsg. von gelbem SnS_2 in NH_3 durch Uebersättigen mit verd. H_2SO_4 ein fast weisses Sulfid, das sich, frisch gefällt, in Ammoniumkarbonat fast vollkommen löst. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $Sn_2S_3O + x\,H_2O$ (B. **27**, 2739).

Zinnsulfür SnS.

SnS wird im Gegensatz zu anderen Metallsulfiden unter der Einwirkung des Stromes im elektrischen Ofen nicht zersetzt; es bildet eine krystallinische Schmelze und verflüchtigt sich zum Theil, verhält sich also wie Zn-, Cd- und Al-Sulfid, während andere Sulfide entschwefelt werden (Mourlot, C. r. **124**, 768; Ch. C. **97**, I, 962). Bei sehr hohen T. tritt jedoch theilweise Dissociation ein. Vergl. die zusammenfassende Arbeit von Mourlot (A. ch. [7] **17**, 510; Ch. C. **99**, II, 514). — Gefälltes SnS löst sich zuweilen nicht in Alkalilauge auf; die Art der Fällung ist ohne Einfluss auf dieses Verhalten. Alkalische Lsgn. von SnS scheiden allmählich met. Zinn aus (Perkin, Soc. Ind. **20**, 425; Ch. C. **1901**, II, 175).

Zinn und Phosphor.

Zinn-Phosphor. Eine Legirung von Sn mit 0,4 % P erstarrt homogen; bei höherem P-Gehalte scheiden sich dünne Tafeln in der Grundmasse aus, die mit verd. HNO_3 isolirt werden. Sie haben die Zusammensetzung Sn_3P_2. — Das Phosphid gibt bei Erh. im H-Strome P ab und entwickelt mit konz. HCl selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. Eine 3%ige Lsg. von P in Sn hat einen ersten S. bei 500°, der der Ausscheidung des Phosphids entspricht, und einen zweiten bei 235° (Stead, Soc. Ind. **16**, 200, 506; Ch. C. **97**, I, 1178; II, 382).

Stannosulfophosphid Sn_3PS_2 entsteht durch Erh. von rothem Phosphor mit Zinnsulfür im CO_2-Strome auf mässige Rothglut als schwarz-

graue, krystallin. Masse. Verwandelt sich beim Erh. an der Luft in SnO_2 und Phosphorsäure (Granger, C. r. **122**, 322; Ch. C. **96**, I, 641).

Stannosulfophosphat SnP_2O_8 wird erhalten durch Erh. von absolut trockenem $SnCl_2$ mit dem doppelten der berechneten Menge P_2S_5 nach der Gleichung: $3\,SnCl_2 + 2\,P_2S_5 = 3\,SnP_2S_8 + 2\,PSCl_3$. Es stellt eine bleigraue, metallisch glänzende Masse von strahlig-krystallinischem Gefüge dar, gibt beim Zerreiben ein gelbes Pulver.

Stannisulfophosphat ist weder durch Erh. von $SnCl_4$ noch von SnS_2 mit P_2S_5 zu erhalten (Glatzel, Z. anorg. Ch. **4**, 186; Ch. C. **93**, II, 350).

Zinn und Arsen.

Zinn-Arsen. Es gelingt Zinnlegirungen mit Arsengehalten bis 43 % homogen zu schmelzen; bei höherem As-Gehalt scheiden sich Krystalle von Sn_3As_2 aus. (Vergl. Phosphorzinn.) Eine Legirung mit 20 % As hat einen ersten S. bei 530°, einen zweiten bei 235° (Stead, Soc. Ind. **16**, 200, 506; Ch. C. **97**, I, 1178; **97**, II, 382).

Eine Verbindung von Sn mit As (Sn_6As) fand sich auf dem Herd eines schon lange ausser Betrieb gesetzten Zinnofens. Die Verbindung bildet leuchtende, stark glänzende Krystalle von grauweisser Farbe, in Form sechsseitiger Täfelchen mit schwach bronzegelbem Anflug. In HCl unter Entwickelung von AsH_3 lösl. (Headden, Am. J. sc. [4] **5**, 93; Ch. C. **98**, I, 602).

Stannoorthoarsenit $Sn_3(AsO_3)_2 + 2\,H_2O$ erhalten durch tropfenweisen Zusatz einer wässerigen Lsg. von As_2O_3 zu einer solchen von Zinnchlorür-Kaliumchlorid in verd. KCl-Lsg. als feinkörniger, amorpher, weisser Niederschlag, wlösl. in Wasser, llösl. in verd. Säuren und Alkalien (Stavenhagen, J. pr. [3] **51**, 1; Ch. C. **95**, I, 676).

Stanniarsenit $Sn_3(AsO_3)_4 + 5\frac{1}{2}$ (?) H_2O durch Zusatz einer wässerigen Lsg. von As_2O_3 zu einer solchen von $SnCl_4$ und NaCl (in ungefähr gleichen Mengen). Weisser, flockiger Niederschlag (Stavenhagen l. c.).

Zinn und Antimon.

Zinn-Antimon. Legirungen von Sn und Sb erstarren bis zu einem Gehalte von 7,5 % Sb einheitlich; bei höherem Gehalt an Sb bis zu 45 % bilden sich in einer Grundmasse Kryst. — Würfel und Oktaëder —, dieselben werden durch HNO_3 (1 : 9) isolirt und haben die Zusammensetzung SnSb; SG. 6,95; beim Umschmelzen dieser Verbindung scheidet sich reines Sb aus. Die eutektische Legirung mit 7,5 % Sb hat den S. 256° (Stead, Soc. Ind. **16**, 200, 506; Ch. C. **97**, I, 1178; **97**, II, 382). — Ueber die Erstarrungspunkte und die Mikrostruktur von Sn-Sb-Legirungen siehe Reinders (Z. anorg. Ch. **25**, 113).

Ueber die Beeinflussung des Erstarrungspunktes von Zinn durch Zusatz von Sb siehe Küster (Z. phys. Ch. **12**, 508).

R. J. Meyer.

Thorium[1].

i. AG. 232,5; d. AG. 230,8.

Bei den Versuchen von Moissan und Etard (A. ch. [7] **12**, 427; Ch. C. **97**, II, 1138) zur Darstellung von metallischem Th durch Erh. von ThO_2 und Kohlenstoff im elektrischen Ofen resultirte stets Karbid oder ein Gemisch von Karbid mit Nitrid und Metall. — Troost (C. r. **116**, 1227; Ch. C. **93**, II, 191) hat met. Th durch Elektrolyse von Thoriumchlorid erhalten, doch fehlen nähere Angaben über sein Verfahren und die Eigenschaften des gewonnenen Körpers.

Th verbindet sich bei hoher T. direkt mit H und mit N (Matignon) unter Bildung eines Hydrürs resp. Nitrids (s. d.).

Th ist paramagnetisch. Magnetisirungszahl $\varkappa = 81 \cdot 10^{-6}$; Atommagnetismus bei $18^0 + 16 \cdot 10^{-6}$ (St. Meyer, Wiedem. A. **68**, 324; M. **1899**, 369).

Atomgewicht: Brauner bestimmte das Atomgewicht aus dem Verhältniss $ThO_2 : H_2C_2O_4$ im Thoriumoxalat zu 232,42 (O = 16) (Proc. Soc. **1897/8** Nr. 191, 68; Ch. C. **98**, I, 918).

Strahlungserscheinungen des Thoriums und seiner Verbindungen.

Unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen leuchten ThO_2 und $Th(SO_4)_2$ hellblau, das Spektrum dieses Lichtes zeigt aber keine Linien (Muthmann und Baur, B. **1900**, 1748). — Th und seine sämmtlichen Verbindungen besitzen, wie Schmidt (Verh. phys. Ges. Berlin **17**, 1; Wiedem. A. **65**, 141; C. r. **126**, 1264) und später S. Curie (C. r. **126**, 1101; Ch. C. **98**, II, 572) fanden, die Eigenschaft Becquerelstrahlen auszusenden (Radioaktivität). Das Oxyd ist etwa sechsmal so aktiv als das Sulfat oder Nitrat (Owens, Phil. Mag. [5] **48**, 360). Alle untersuchten thoriumhaltigen Mineralien zeigten sich radioaktiv (Afanassiew, J. russ. phys.-chem. Ges. **32**, 103; Ch. C. **1900**, II, 415). Die Strahlung der Thoriumverbindungen scheint nicht homogen

---

[1]) Eine absolut vollständige und übersichtliche Monographie über die Chemie des Thoriums gibt J. Koppel in Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. VI, Heft 9 bis 11, **1901**, S. 303 ff. — Vergl. auch Truchot, „Les terres rares", Paris **1898**, bei Carré und Naud.

zu sein, da die Absorption derselben durch verschieden dicke Schichten von Metall, nicht proportional der Schichtdicke wächst (Schmidt l. c.). Rutherford (Phil. Mag. [5] **47,** 122; **49,** 1 u. 162; Ch. C. **1900,** I, 388 u. 706) nimmt deshalb an, dass neben den gewöhnlichen leicht absorbirbaren Strahlen noch eine Ausströmung materieller Theilchen statthat, die fast nicht absorbirbar ist (vergl. auch Owens l. c.). — Crookes (Proc. Roy. Soc. **66,** 409; Ch. C. **1900,** II, 365).

Thorium und Wasserstoff.

Winkler (B. **1891,** 873) erhielt durch Erh. eines Gemisches von ThO_2 und Mg im Wasserstoffstrome ein grauschwarzes Produkt, das im Wesentlichen aus ThH_2 besteht. — Matignon und Delépine (C. r. **132,** 36; Ch. C. **1901,** I, 295) dagegen erhielten durch Erh. von met. Th auf Rothglut im H-Strome ein Hydrür ThH_4. Nach Winkler ist ThH_2 leicht entzündlich und verbrennt unter lebhaftem Erglühen, nach Matignon und Delépine tritt beim Erh. an der Luft zunächst Explosion ein, indem der H entweicht, sodann erst verbrennt das Metall.

Thorium und Sauerstoff.

Thoriumdioxyd ThO_2.

Vorkommen. Seitdem die Gasglühlichtindustrie zur Herstellung der Glühstrümpfe immer grösserer Quantitäten reiner Thoriumpräparate bedurfte, ist eine ergiebige neue Quelle für die Gewinnung derselben im sogenannten Monazitsande erschlossen worden, da die bekannten nordischen Vorkommen, Thorit, Orangit u. s. w., dem enorm gesteigerten Bedürfnisse nicht annähernd genügen konnten.

Das Mineral Monazit hat in seinen reinsten Varietäten die Zusammensetzung eines Phosphats der Ceriterden (Ce, La, Di) PO_4; die meisten Vorkommen weisen aber einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an ThO_2 — bis zu 18% — auf. Der Monazitsand ist ein ausserordentlich komplexes Gemisch der verschiedenartigsten Mineralien: Monazit, Titanmineralien, Quarz, Korund, Zirkon, Chromit, Magnetit, Granat, Fergusonit, Samarskit, Aeschynit u. a. Er erhält seine goldgelbe Färbung hauptsächlich durch den Gehalt an Monazit. Dieser Sand verdankt seine Entstehung der mechanischen Zertrümmerung und chemischen Zersetzung von Urgesteinen. Es sind hauptsächlich vier Distrikte, in denen das Vorkommen des Monazitsandes konzentrirt ist. 1. Nordamerika: In den Staaten Nord- und Südkarolina, Idaho, Virginia, Texas und Colorado. 2. Ebenfalls sehr reich sind die brasilianischen Lagerstätten in den Provinzen Bahia, Matto Grosso, Goyaz und Minas-Geraes. 3. Der Ural (Miask). 4. Australien. Literatur über Monazit: Kersten, Wiedem. A. **47,** 385; Hermann, J. pr. **33,** 90; **40,** 21; **93,** 109; Penfield, Am. J. Sc. [3] **24,** 250; Z. Kryst. **7,** 366; Dunnington, Am. **4,** 138 (1883); König, Proc. Acad. Nat. Sc. Philad. **1882,** 15; Z. Kryst. **7,** 423; Liversidge,

Z. Kryst. **8,** 87; Dixon, Z. Kryst. **8,** 87; Genth, Am. J. Sc. [3] **38,** 203 (1889); Blomstrand, J. pr. [2] **41,** 266 (1890); Ling, Ch. Z. **19,** 1468; Schmelck, Z. angew. Ch. **1895,** 542; Drossbach, J. Gasbel. **1895,** 481; Glinzer, Z. angew. Ch. **1895,** 185; J. Gasbel. **1895,** 295, 310; Gray, Ch. Z. **19,** 705; Ch. C. **96,** I, 214; Nitze, J. Gasbel. **1896,** 88; Dingl. **306,** 144; Truchot, Ch. N. **77,** 134; Bunte, J. Gasbel. **1897,** 422; Bowmann, Z. Kryst. **33,** 113; Ch. C. **1900,** II, 815; Derby, Am. J. Sc. [4] **10,** 217; Ch. C. **1900,** II, 815.

Beispiele von Analysen von nordamerikanischen Monazitsanden, ausgeführt an gereinigtem Material:

	I	II	III	IV
SiO_2	6,40	3,20	1,45	2,00
TiO_2	4,67	0,61	1,40	2,90
Ta_2O_5	0,66	—	6,39	—
P_2O_5	18,38	28,16	26,05	26,00
Al_2O_3	1,62	—	0,15	—
CaO	1,20	—	—	0,70
CeO_2	32,93	63,80 (zus. mit La_2O_3, Di_2O_3)	59,09 (zus. mit La_2O_3, Di_2O_3)	34,50
La_2O_3, Di_2O_3 . . .	7,93			28,60
ThO_2	**1,43**	**2,32**	**1,19**	**7,00**
Fe_2O_3	7,83	—	—	—
ZrO_2	13,98 (zus. mit Yttererden)	1,52 (zus. mit Yttererden, BeO)	2,68 (zus. mit Yttererden, BeO)	0,70
Yttererden				0,20
BeO	1,25			—

Die Analysen I bis III siehe Glaser (Am. Soc. **18,** 782; Ch. C. **96,** II, 803); IV siehe Bunte (J. Gasbel. **1897,** 422).

Vergl. die Reindarstellung von Thoriumsalzen aus Monazitsand im Schlusskapitel.

Thoriumdioxyd. Eigenschaften. Hillebrand beobachtete, dass ThO_2 isomorph mit UO_2 ist, ebenso wie $Th(SO_4)_2 + 4H_2O$ isomorph ist mit $U(SO_4)_2 + 4H_2O$ (Bl. U. S. Geol. Surv. **113,** 249; Z. anorg. Ch. **3,** 249).

Thorerdehydrate. Ein gut filtrirbares Hydrat erhält man in der Form eines schweren weissen Pulvers durch Einwirkung von Ammoniak auf festes Thoriumsulfat (Krüss, Z, anorg. Ch. **14,** 361). Das Hydrat zieht an der Luft begierig CO_2 an.

Die Lösungswärme in verd. HNO_3 ist 29,893 Cal. pro Mol. (Pissarjewski, Z. anorg. Ch. **25,** 388).

Thoriummetaoxyd. Die Bildung des sogenannten Metaoxyds beruht nach Locke auf einer Reduktion von ThO_2 zu Th_3O_5 (Z. anorg. Ch. **7,** 345); es entsteht nämlich auch beim Erh. von ThO_2 im H-Strome unter Wasserbildung. Doch ist letztere nach Stevens (Z. anorg. Ch. **27,** 41) nicht durch eine Reduktion bedingt, sondern durch den Umstand, das ThO_2 hartnäckig Wasser zurückhält. — Die durch Eindampfen mit HCl gewonnenen in Wasser lösl. Produkte enthalten stets Säure. Bei hohem Gehalt an Chlor lösen sie sich leicht, bei ge-

ringerem Cl-Gehalt geben sie eine opalescente Lsg. Auch die aus solchen Lsgn. mit Säuren gefällten Niederschläge sind säurehaltig. Während Locke (l. c.) diesen Säuregehalt als Verunreinigung ansieht, betrachtet Stevens (l. c.) diese Produkte als „anormale Oxychloride" von der Zusammensetzung $ThO_2 . xThCl_4$ (Metaoxychloride), entstanden durch Ersatz von Hydroxyl durch Chlor; also unter Wasseraustritt. Im Gegensatz hierzu behaupten Wyrouboff und Verneuil (C. r. **127,** 863; **128,** 501; Bl. [3] **21,** 118; Ch. C. **99,** I, 14, 726; Wyrouboff, Z. anorg. Ch. **28,** 90), die Bildung der Metaoxychloride erfolge ohne Wasseraustritt; das Metaoxyd sei ein Polymerisationsprodukt des gewöhnlichen Oxyds, bestehend aus zwei Oxyden von verschiedenem Polymerisationsgrade. Dieselben vereinigen sich mit Säuren durch direkte Anlagerung, z. B. $(ThO_2)_{24}(HNO_3)_4$ und $(ThO_2)_{10}(HNO_3)_4$.

Die Lösungen des Metachlorids zeigen saure Reaktion, die jedoch nicht durch freie HCl (Hydrolyse) hervorgerufen wird, da durch Silbernitrat in ihnen kein Chlor nachweisbar ist (Stevens, Wyrouboff und Verneuil). — Durch Fällung mit Ammoniak entsteht ein flockiger, chlorfreier Niederschlag, das Metathorhydroxyd (Stevens), welches in verd. Mineralsäuren lösl. ist, aber durch einen Ueberschuss derselben wieder als Chlorid gefällt wird. Vergl. das ganz analoge Verhältniss beim Metastannylchlorid (Engel).

Thoriumsuperoxyd Th_2O_7. Die aus Thoriumsalzlsgn. — auch aus neutralen — mit H_2O_2 gefällten Niederschläge enthalten stets Säurereste gebunden, die sie beim Behandeln mit NH_3 verlieren (Wyrouboff und Verneuil, C. r. **126,** 340; **127,** 412; Bl. [3] **19,** 219; Ch. C. **98,** I, 529; II, 883). — Das frisch gefällte Superoxydhydrat ist in verd. H_2SO_4 unter Bildung von H_2O_2 lösl., mit konz. Säure entwickelt sich Ozon; verliert O und geht in ein Hydrat von ThO_3 über, welches etwas beständiger ist als Th_2O_7. Thermochemische Daten siehe Pissarjewsky (Z. anorg. Ch. **25,** 388).

Technische Verwendung. Thoriumpräparate werden ausschliesslich zur Herstellung von „Glühstrümpfen" für Gasglühlichtbeleuchtung verwendet. Als Rohmaterial dient jetzt nur noch der Monazitsand (siehe unter Thorium, Vorkommen); die Benutzung des Thoriumoxyds zur Fabrikation der Glühkörper empfahl zuerst Auer v. Welsbach (D.R.P. 39162, 41945, 44016); sie bestehen aus einem maschenartigen Skelett, aus 99 % Thoriumdioxyd und 1 % Cerdioxyd, welches in der Weise erzeugt wird, dass man ein Maschengewebe aus Baumwolle mit einer verd. Lsg. von Thorium- und Cernitrat im angegebenen Verhältniss imprägnirt und nach dem Trocknen die organische Substanz verbrennt. Es bleiben dann die Oxyde in feinster Vertheilung und innigster Mischung zurück. Der so erhaltene Glühkörper hat die Eigenschaft, ein äusserst intensives Licht auszustrahlen, wenn er mit einer nicht leuchtenden Flamme zum Glühen gebracht wird.

Theorie des Gasglühlichtes. Auer v. Welsbach nahm an, dass sich im Glühkörper „Erdlegirungen" bilden, denen ein besonders hohes Lichtemissionsvermögen zukäme. Bunte (J. Gasbel. **1895,** 547; **1897,** 422; B. **1898,** 5) sah das Cerdioxyd als den eigentlich wirk-

samen Bestandtheil an, insofern derselbe als Kontaktsubstanz bei der Oxydation des Leuchtgases wirke und so eine sehr intensive und schnelle Verbrennung des Leuchtgases herbeiführe; das Thoroxyd spiele dabei nur die Rolle, den Kontaktkörper auf das feinste zu vertheilen. Le Chatelier und Boudouard führen gegen diese Kontakttheorie die Thatsache an, dass die Lichtwirkung der Glühkörper nicht vermindert wird, wenn man sie mit bereits verbrannten Gasen anheizt (C. r. **126**, 1861; Z. phys. Ch. **28**, 566); sie führen die intensive Leuchtwirkung des Glühkörpers darauf zurück, dass das Thor-Ceroxydgemenge ein für verschiedene Strahlen verschiedenes Emissionsvermögen besitze, sich also verhält wie ein farbiger Körper, so zwar, dass die Emission von Wärmestrahlen nur sehr gering ist, so dass die zugeführte Wärme fast nur der Aussendung im Gebiete der sichtbaren, insbesondere der gelben bis violetten Strahlen zu gute kommt. Eine analoge Auffassung vertreten Nernst und Bose (Phys. Z. **1**, 291). Vergl. auch Baur (Z. angew. Ch. **1900**, 1055); Samtleben (J. Gasbel. **43**, 1900, 569).

Thorium und Chlor.

Thoriumtetrachlorid $ThCl_4$.

Darstellung. Angaben über die Darstellung des wasserfreien Chlorides durch Glühen von ThO_2 mit Kohle im Cl-Strome siehe Matthews (Am. Soc. **20**, 815, 839; Ch. C. **99**, I, 15). — Smith und Harris gewannen $ThCl_4$ durch Erh. von ThO_2 mit PCl_5 auf 240° im zugeschmolzenen luftleeren Glasrohre (Am. Soc. **17**, 654; Ch. C. **95**, II, 590). Durch Ueberleiten des Dampfes von CCl_4 über glühendes ThO_2 erhält man durch Oxychlorid verunreinigtes $ThCl_4$ (Matignon und Delépine, C. r. **132**, 36; Ch. C. **1901**, I, 295).

Additionsverbindungen. $ThCl_4$ ist in Ae. und Alk. lösl.; leitet man in die ätherische Lsg. NH_3-Gas ein, so bildet sich die dem Hydrat entsprechende Verbindung **$ThCl_4 + 8NH_3$**; bei Einwirkung von NH_3 auf trockenes $ThCl_4$ entsteht **$ThCl_4 + 6NH_3$**; ausserdem sind Verbindungen mit **Methylamin** $ThCl_4 . 4CH_3NH_2$, **Aethylamin** $ThCl_4 . 4C_2H_5NH_2$, **Propylamin** $ThCl_4 . 4C_3H_7 . NH_2$, **Anilin** $ThCl_4 . 4C_6H_5 . NH_2$, **Toluidin** $ThCl_4 . 3C_6H_4 . CH_3 . NH_2$, **Pyridin** $ThCl_4 . C_5H_5N$, **Chinolin** $ThCl_4 . C_9H_7N$, **β-Naphtylamin** $ThCl_4 . C_{10}H_7NH_2$ hergestellt worden (Matthews l. c.).

$ThCl_4 + 7H_2O$ erhielt Krüss (Z. anorg. Ch. **14**, 361) durch Einleiten von HCl-Gas in die alkohol. Suspension von Thorerdehydrat; rhombische Kryst.; zerfliessen an der Luft, lösl. in Alk.; bei der Verwitterung im Vakuum wird HCl abgegeben.

$ThCl_4 + 9H_2O$ wurde von Rosenheim und Schilling (B. **1900**, 977) aus der alkohol. Mutterlauge des Oxychlorids (s. d.) in glänzenden Kryst. erhalten.

Die von Berzelius, Chydenius, Cleve dargestellten **Kalium- und Ammoniumthoriumchloride** (Bd. II, 1, S. 695) sind nach Krüss (l. c.) als Oxychloride von inkonstanter Zusammensetzung anzusehen.

Die **Cäsiumdoppelsalze** $3CsCl \cdot ThCl_4 + 12H_2O$ und $2CsCl \cdot ThCl_4 + 11H_2O$ sind von Wells und Willis kryst. erhalten worden (Am. J. Sc. [4] **12,** 191; Ch. C. **1901,** II, 844). — Rosenheim und Schilling (l. c.) stellten ein **Thoriumpyridinchlorid** $(C_5H_5N)_2H_2ThCl_6$ aus alkohol. Lsg. dar.

Thoriumoxychlorid. Während Krüss (Z. anorg. Ch. **6,** 49; **14,** 361) ein reines Oxychlorid nicht erhalten konnte, gewannen Rosenheim und Schilling (l. c.) die Verbindung $ThCl_2(OH)_2 + 8H_2O$ resp. $ThOCl_2 + 9H_2O$ durch Sättigen von alkohol. HCl mit Thorerdehydrat in feinen Nadeln.

Thorium und Brom.

Thoriumtetrabromid $ThBr_4$.

Darstellung. Durch Ueberleiten von Bromdampf im Kohlensäurestrom über ein glühendes Gemisch von ThO_2 und Kohle (Troost und Ouvrard, A. ch. [6] **17,** 227; Ch. C. **89,** II). Krystallinische Masse; sehr hygroskopisch, in Alk. lösl.

Additionsverbindungen. $ThBr_4 \cdot 3NH_3$. $ThBr_4 \cdot 4C_2H_5NH_2$; $ThBr_4 \cdot 4C_6H_5NH_2$; $ThBr_4 \cdot C_5H_5N$ (Matthews, Am. Soc. **20,** 815, 839; Ch. C. **99,** I, 15).

$ThBr_4 + 10H_2O$ (?) bildet sich nach Jannasch, Locke und Lesinsky (Z. anorg. Ch. **5,** 283) in Prismen oder Nadeln beim Verdunsten der Lsg. von Thorerdehydrat in Bromwasserstoffsäure.

$ThBr_4 + 8H_2O$ kryst. nach Lesinsky und Gundlich (Z. anorg. Ch. **15,** 84) aus alkohol. Lsg.; nach Rosenheim und Schilling dagegen hat das aus alkohol. Lsg. erhaltene Hydrat die Zusammensetzung **$ThBr_4 + 7H_2O$**.

Thoriumpyridinbromid $(C_5H_5N)_2H_2ThBr_6$ wird erhalten aus alkohol. Lsg. (Rosenheim und Schilling).

Thoriumoxybromid $Th(OH)_2Br_2 + 11H_2O$ aus alkohol. Bromwasserstoffsäure und Thorerdehydrat, bildet kleine Kryst. (Rosenheim und Schilling).

Thorium und Jod.

Thoriumtetrajodid ThJ_4.

Bildung. Beim Verbrennen von met. Th im Joddampf (Nilson, B. **1882,** 2537; C. r. **95,** 727).

Wasserhaltiges ThJ_4 kryst. nach Jannasch, Locke und Lesinsky (Z. anorg. Ch. **5,** 283) und nach Lesinsky und Gundlich (Z. anorg. Ch. **15,** 84) in grossen Kryst., die sich leicht unter Abgabe von Jod zersetzen.

Thorium und Schwefel.

Thoriumsulfid. Nach Krüss und Volck (Z. anorg. Ch. **5**, 75; Krüss, Z. anorg. Ch. **6**, 49) ist die schwarze Farbe des von Chydenius (siehe Bd. II, 1, S. 697) erhaltenen Produktes durch eine Beimengung von Kohle bedingt. Die durch Ueberleiten von Wasserstoff und CS_2-Dampf über ThO_2 entstehenden Produkte sind nicht ThS_2 und $ThS_2 . 2ThO_2$ (Chydenius), sondern wahrscheinlich ThOS mit etwas ThS verunreinigt. Erh. man die durch Eindampfen einer salzsauren $ThCl_4$-Lsg. erhaltenen Oxychloride unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit im Strome von H_2S, so resultiren hellbraune Produkte, wahrscheinlich ThOS.

Thoriumsulfate. Ueber die Beziehungen der einzelnen Hydrate des Thoriumsulfates zu einander und zum Anhydrid siehe insbesondere Roozeboom, Z. phys. Ch. **5**, 198; vergl. die Darstellung bei J. Koppel, „Die Chemie des Thoriums" (in Ahrens' Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Bd. VI, Heft 9—11, S. 341 ff.).

Sichergestellt ist die Existenz der Hydrate mit 9, 8, 6, 4 und 2 Mol. Wasser. Wyrouboff nimmt noch ein Hydrat mit mehr als 9 Mol. H_2O an (Bl. [3] **25**, 105; Ch. C. **1901**, I, 494). — Gemeinsam ist allen Sulfaten eine erhebliche Löslichkeit in Ammoniumacetat (Urbain, Bl. [3] **15**, 347; Ch. C. **96**, I, 887). — Aus Roozeboom's Untersuchung ist als charakteristisches Merkmal für die Hydrate anzuführen, dass dieselben vielfach auch in Gegenwart der stabilen Phase im metastabilen Zustande verharren können; es ist das nach Roozeboom darauf zurückzuführen, dass die Hydratisirungen und Dehydratisirungen der Thoriumsulfate bedeutenden Verzögerungen ausgesetzt sind und sich nur sehr langsam vollziehen. Vergl. im Gegensatz hierzu die abweichende Auffassung von Wyrouboff (l. c.).

Thoriumsulfat, wasserfrei $Th(SO_4)_2$. Die Entwässerung der Hydrate findet zweckmässig bei 300—400° statt; je höher die Entwässerungs-T. gehalten wird, desto schwerer löst sich das wasserfreie Salz in Eiswasser. Es befindet sich in der Lsg. von 0° bis 100° im labilen Zustande und scheidet beim Stehen, je nach der T., verschiedene Hydrate ab. Auf 100 Theile Wasser lösen sich bei 0° ungefähr 25 Theile des Anhydrids (Roozeboom).

$Th(SO_4)_2 + 9H_2O$. Das Hydrat ist stabil neben Lsg. und Dampf von 0° bis 43° (Roozeboom), bis 47° (Dawson und Williams, Proc. Soc. **15**, 211; Ch. C. **1900**, I, 86). Oberhalb des Umwandlungspunktes tritt Abscheidung des Tetrahydrates auf.

100 g H_2O lösen g $Th(SO_4)_2$ bei Temperaturen von:

	0°	10°	11°	20°	27°	30°
nach Roozeboom:	0,74	0,98	—	1,38	—	1,995
nach Wyrouboff:	—	—	0,95	—	1,67	—

	32°	40°	44°	50°	51°	55°
nach Roozeboom:	—	2,998	—	—	5,22	6,76
nach Wyrouboff:	2,08	—	3,02	—	—	—

Die Werthe für 50, 51 und 55° beziehen sich auf übersättigte Lsgn. des Enneahydrates.

$Th(SO_4)_2 + 8H_2O$. Dieses Hydrat bildet sich unter denselben Bedingungen wie das Enneahydrat, ist aber zwischen 0 und 100° labil, indem es sich in das Ennea- resp. Tetrahydrat (oberhalb 42°) umwandelt (Roozeboom). Die Löslichkeit zwischen 0 und 44° ist nach Roozeboom etwas grösser als die des Enneahydrates. — Nach Wyrouboff soll sich das Oktohydrat stets bilden, wenn man eine Sulfatlsg. oberhalb 20° verdunsten lässt; zwischen 30 und 35° kryst. es rein aus. Die Kryst. sind denen des Enneahydrats ausserordentlich ähnlich (Wyrouboff, Bl. soc. franç. Mineral. **24**, 105; Ch. C. **1901**, I, 1353).

100 Theile H_2O lösen g $Th(SO_4)_2$ bei Temperaturen von:

	0°	12°	15°	25°	27°	44°	45°
nach Roozeboom:	1,00	—	1,38	1,85	—	3,71	—
nach Wyrouboff:	—	1,17	—	—	1,86	—	3,59

$Th(SO_4)_2 + 6H_2O$ erhielt Roozeboom aus einer mit H_2SO_4 schwach angesäuerten Sulfatlsg. in mikroskop. Nadeln. Das Hydrat befindet sich wie das Oktohydrat von 0 bis 100° im labilen Zustande.

$Th(SO_4)_2 + 4H_2O$. Das Hydrat ist stabil von etwa 47 bis 100°; scheidet sich aus der Lsg. bei Verdunsten oberhalb 47° aus, bei Erwärmen der Lsg. auf 100° findet Umwandlung in Dihydrat statt, unter gleichzeitiger Abscheidung eines basischen Salzes (Roozeboom). Nach Wyrouboff enthält das Hydrat 4½ Mol. Wasser.

100 g H_2O lösen g $Th(SO_4)_2$ bei Temperaturen von:

40°	50°	60°	70°	
4,04	2,54	1,634	1,09	(Roozeboom).

Die Löslichkeitsabnahme schreibt Wyrouboff einer hydrolytischen Spaltung des Salzes zu, die bereits oberhalb 50° beginnen soll. — $Th(SO_4)_2 + 4H_2O$ ist isomorph mit $U(SO_4)_2 + 4H_2O$ (Hillebrand und Melville, Am. **14**, 1; Ch. C. **92**, I, 554).

$Th(SO_4)_2 + 3H_2O$. Die Existenz dieses Hydrates wird von Roozeboom bezweifelt.

$Th(SO_4)_2 + 2H_2O$ entsteht nach Roozeboom beim Entwässern der höheren Hydrate bei 110°; es ist in kaltem Wasser reichlich lösl., ist aber bis 100° labil, daher scheidet die Lsg. je nach der T. das 9- oder das 4-Hydrat ab.

Kaliumthoriumsulfat $K_4Th(SO_4)_4 + 2H_2O$. Krystallogr. Untersuchung siehe Wyrouboff (Bl. soc. franç. Miner. **24**, 105; Ch. C. **1901**, I, 1353).

Thorium und Selen.

Ein **Thoriumselenid** bildet sich nach Moissan und Etard (C. r. **122**, 573; Ch. C. **96**, I, 834) beim Erh. von Thoriumkarbid in Selendampf.

Thorium und Stickstoff.

Thoriumnitrid Th_3N_4. Moissan und Etard (l. c.) erhielten ein unreines Nitrid durch Erh. von Thoriumkarbid im NH_3-Strome. — Matignon (C. r. **131,** 837; Ch. C. **1901,** I, 85) fand, dass metallisches Th bei hoher T. energisch N absorbirt; das so erhaltene Produkt ist Th_3N_4. Es zersetzt Wasser unter Bildung von NH_3, brennt in O, ohne dabei das lebhafte Erglühen des Metalles zu zeigen (Matignon und Delépine, C. r. **132,** 36; Ch. C. **1901,** I, 295).

Thoriumnitrat $Th(NO_3)_4 + 6H_2O$ bildet sich nach Fuhse (Z. angew. Ch. **1897,** 115) beim Kryst. der wässerigen Nitratlsg. in der Wärme in tetragonalen Kryst. — Brauner (Soc. **73,** 951; Ch. C. **99,** I, 822) erhielt aus stark salpetersaurer Lsg. ein Hydrat **$Th(NO_3)_4 + 5H_2O$** in grossen Kryst. — Wie Muthmann und Baur (B. **33,** 2028) zeigten, enthalten die meisten Handelssorten von Thoriumnitrat noch geringe Mengen fremder Erden (Gadolinium-Yttriumoxyde), welche die Leuchtkraft der aus solchen Präparaten hergestellten Glühstrümpfe stark beeinträchtigen. Sie können durch fraktionirte Fällung mit K_2CrO_4 entfernt werden.

Thoriumdoppelnitrate (R. J. Meyer und Jacoby, B. **33,** 2135; Z. anorg. Ch. **27,** 359).

Kaliumthoriumnitrate. a) $KTh(NO_3)_5 + 9H_2O$ erhält man durch Lösen der Komponenten in Wasser oder verd. Salpetersäure und Verdunsten der Lsg.; es bildet blätterige, seidenglänzende Krystalle, die im Exsiccator über konz. Schwefelsäure 6 Mol. Wasser abgeben. Dieser Körper wurde wahrscheinlich bereits von Berzelius erhalten. — b) $K_2Th(NO_3)_6$ kryst. aus der Lsg. der Komponenten in verd. Salpetersäure bei 80° aus. — c) $K_3H_3Th(NO_3)_{10} + 4H_2O = Th(NO_3)_4 . 3KNO_3 . 3HNO_3 + 4H_2O$ entsteht aus einer stark salpetersauren Lsg. der Komponenten; es wird durch Wasser sofort unter Bildung von KNO_3 und $Th(NO_3)_4 + 6H_2O$ resp. der anderen Doppelsalze gespalten; beim Erh. verliert es $3HNO_3 + 4H_2O$.

Rubidiumthoriumnitrat $Rb_2Th(NO_3)_6$ entsteht in der Kälte beim Verdunsten der in Salpetersäure vom SG. 1,2 gelösten Komponentenmischung. Gut ausgebildete Krystalle.

Cäsiumthoriumnitrat $Cs_2Th(NO_3)_6$ bildet sich wie das Rubidiumsalz und ist ihm auch sonst durchaus analog.

Natriumthoriumnitrat $NaTh(NO_3)_5 + 9H_2O$ entsteht ebenso wie das analoge Kaliumsalz (a), dem es auch in Aussehen und Verhalten sehr ähnlich ist.

Ammoniumthoriumnitrate. a) $(NH_4)Th(NO_3)_5 + 5H_2O$ bildet sich wie das Kaliumsalz a oder aus stark salpetersaurer Lsg.; äusserlich ist es dem genannten Kaliumsalz ähnlich. — b) $(NH_4)_2Th(NO_3)_6$ erhält man wie die analog zusammengesetzten Rubidium- resp. Cäsiumsalze, jedoch nur wenn die Lsg. einen grösseren Ueberschuss von Ammoniumnitrat enthält.

Magnesiumthoriumnitrat $MgTh(NO_3)_6 + 8H_2O$ erhält man, wenn man die wässerigen Lsgn. der Komponenten mischt, mit Salpetersäure

versetzt und über konz. H_2SO_4 verdunsten lässt. Kryst. monoklin in grossen Krystallen.

Zinkthoriumnitrat $ZnTh(NO_3)_6 + 8H_2O$ entsteht wie das Magnesiumsalz und kryst. gleichfalls monoklin.

In der gleichen Weise kann man auch erhalten:

Nickelthoriumnitrat $NiTh(NO_3)_6 + 8H_2O$ in hellgrünen Krystallen,

Kobaltothoriumnitrat $CoTh(NO_3)_6 + 8H_2O$ in rothen Krystallen,

Manganothoriumnitrat $MnTh(NO_3)_6 + 8(?)H_2O$ in undeutlichen schwachrosa Krystallen.

Ein **basisches Thoriumnitrat** entsteht nach Krüss (Z. anorg. Ch. **14,** 361) beim Lösen von Thorerdehydrat in neutraler Nitratlsg.; R. J. Meyer und Jacoby (l. c.) erhielten aus rauchender HNO_3 ein mikrokrystallinisches Salz, das auf 1,5 bis 2 NO_3-Gruppen 1 Atom Th enthielt.

Thorium und Phosphor.

Thoriumphosphat. Nach Volck (Z. anorg. Ch. **6,** 161) sind die Niederschläge aus Thoriumnitrat- und Natriumphosphatlsg. stets Nahaltig. Man erhält auf diese Weise kein einheitliches Orthophosphat. (Vergl. Cleve, Bd. II, 1, S. 699.)

Thoriumphosphit $Th(HPO_3)_2 + 3H_2O$ fällt nach Kauffmann (In.-Diss. Rostock 1899) beim Vermischen einer Lsg. von $Th(NO_3)_4$ und von phosphoriger Säure als weisser, unlösl. Niederschlag. Bei der Fällung mit Na_2HPO_3 entsteht $Th(HPO_3)_2 + 8H_2O$.

Thoriumhypophosphit $Th(H_2PO_2)_4$ fällt als fein krystallinischer Niederschlag beim Zusatz von unterphosphoriger Säure zu $Th(NO_3)_4$-Lsg. Ein Monohydrat des Thoriumhypophosphits entsteht bei der Umsetzung von Thoriumnitrat mit Natriumhypophosphit. Löst man das wasserfreie Salz in konz. Salzsäure und lässt diese über freier Flamme langsam verdunsten, so scheiden sich derbe Krystallaggregate der Zusammensetzung $Th(OH)(H_2PO_2)_3 + 4H_2O$ aus (Kauffmann).

Thoriumsubphosphat $ThP_2O_6 + 11H_2O$ kann nach Kauffmann erhalten werden beim Vermischen einer Thoriumnitratlsg. mit Natriumsubphosphat ($Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$) oder mit Unterphosphorsäure. Es bildet ein weisses, amorphes Pulver, das in Wasser, Säuren und Alkalien unlösl. ist.

Thorium und Kohlenstoff.

Thoriumkarbid ThC_2. Troost erhielt durch Reduktion von ThO_2 mit Kohle im elektrischen Ofen ein unreines Produkt (C. r. **116,** 1227; Ch. C. **93,** II, 191). — Moissan und Etard schreiben zur Darstellung des Karbids vor, ThO_2 mit Kohle im Verhältniss 6:1 gemischt und in kleine Cylinder gepresst im elektrischen Ofen bei 50 Volt und 900 Amp. zu erh. (C. r. **122,** 573; Ch. C. **96,** I, 834). Wendet man die der Gleichung $ThO_2 + 2C = Th + 2CO$ entsprechenden Ge-

wichtsverhältnisse an, so resultirt ein Gemisch von Nitrid, Karbid und met. Thorium („fonte de thorium") in Form einer sehr harten Schmelze mit met. Bruch (Moissan und Etard, A. ch. [7] **12,** 427; Ch. C. **97,** II, 1138). Vergl. unter „Thorium".

Das Karbid bildet eine geschmolzene Masse mit krystallin. Bruch; SG. bei 18° 8,96; wird von Wasser in der Kälte zersetzt; es bilden sich gegen 50% C_2H_2, 30% CH_4, 5% C_2H_4 und 15% H.

Thoriumformiat (basisch) $Th(OH)_2(CHO_2)_2$ erhielt Haber (M. **18,** 687) beim Kochen verd. Th.-Salzlsgn. mit Natriumformiat. Schwerer krystallin. Niederschlag.

Thoriumacetat $Th(C_2H_3O_2)_4$ entsteht nach Urbain (Bl. [3] **15,** 347; Ch. C. **96,** I, 887) beim Behandeln des Sulfates mit $8H_2O$ mit einer ges. Ammoniumacetatlsg.

Thoriumacetat (basisch) $Th(OH)_2(C_2H_3O_2)_2 + H_2O$. Schwerer, feinkörniger Niederschlag, erhalten beim Kochen einer mit Natriumacetat versetzten Thorsalzlsg. (Haber).

Thoriumacetylacetonat $Th(C_5H_7O_2)_4$ wird erhalten aus Thorerdehydrat durch Einwirkung von Acetylaceton auf die alkohol. Suspension. Monokline Kryst. aus Chloroform. S. 171—172°. — (Urbain l. c.)

Thoriumoxalat ist unlösl. in Oxalsäure, nur wlösl. in verd. Mineralsäuren; hat lufttrocken die Zusammensetzung $Th(C_2O_4)_2 + 6H_2O$ (Brauner, Soc. **73,** 951; Ch. C. **99,** 1, 822). Das Oxalat wird zum Unterschiede von den Oxalaten der seltenen Erden durch konz. HNO_3 beim Kochen nicht zersetzt (Brauner, D.R.P. 97689; Ch. C. **98,** II, 653).

Saures Thoriumoxalat $Th_2H_2(C_2O_4)_5 + 9H_2O$ bildet sich nach Brauner bei der Einwirkung von Oxalsäure auf Lsgn. von Ammonium-Thoriumoxalat.

Thoriumoxalochlorid $3Th(C_2O_4)_2 . ThCl_4 + 20H_2O$ kryst. beim Eindampfen einer salzsauren Lsg. von Thoriumoxalat (Wyrouboff und Verneuil, C. r. **128,** 1573; Ch. C. **99,** II, 333).

Ammoniumthoriumoxalat. Thoriumoxalat löst sich in Ammonoxalatlsgn.; es entsteht so, wenn überschüssiges Ammonoxalat zugegen ist, das Doppelsalz $\mathbf{Th(C_2O_4)_2 . 2(NH_4)_2C_2O_4 + 7H_2O}$, welches aus übersättigten Lsgn. kryst. Beim Verdunsten einer Lsg. kryst. das Salz mit 4 Mol. H_2O; diese werden über P_2O_5 abgegeben. Reines Wasser zersetzt das Doppelsalz, so dass eine Anzahl von hydrolytischen Spaltprodukten entsteht, zwischen denen und dem ungespaltenen Salze sich in wässeriger Lsg. ein komplizirtes Gleichgewicht einstellt. — (Brauner, Soc. **73,** 951; Ch. C. **99,** I, 822.)

Kaliumthoriumoxalat $Th(C_2O_4)_2 . 2K_2C_2O_4 + 4H_2O$ kryst. aus der Lsg. von Thoriumoxalat in siedender Kaliumoxalatlsg. (Cleve, Bl. [2] **21,** 116; J. B. **1874,** 261).

Thoriumsuccinat, zuerst von Berzelius durch Umsetzung von Th-Salzen mit Ammoniumsuccinat erhalten, ist nach Kauffmann (In.-Diss. Rostock 1899) ein amorphes basisches Salz $(CH_2)_2(COO)_2Th(OH)_2 + \frac{1}{2}H_2O$.

Thoriummalat (basisch) $Th_2(C_4H_4O_5)_3(OH)_2$ durch Kochen von Thorsalzlsg. mit Aepfelsäure. Krystallin. Niederschlag (Haber, M. **18,** 687).

Thoriumtartrat. Beim Zusatz von Weinsäure zu Thorsalzlsgn. entsteht erst bei Zusatz eines Ueberschusses ein bleibender Niederschlag. Dieser ist fein krystallinisch und entspricht der Formel $Th_3(OH)_4(C_4H_4O_6)_4 + 22 H_2O$ (Cleve fand $5 H_2O$; vergl. Bd. II, 1, S. 701) (Kauffmann, Haber).

Thoriumcitrat. Durch Fällung von Thorsalzlsgn. mit Zitronensäure erhielten Haber und Kauffmann ein Citrat

$$[C_3H_4(OH)](CO_2)_3 \equiv Th(OH).$$

Thoriumbenzoat $Th(C_6H_5 . CO_2)_4$ aus alkohol. Lsg. von $Th(NO_3)_4$ und Benzoësäure (Kauffmann).

Thoriumsalicylat, amorpher Niederschlag (Kauffmann).

Thorium und Chrom.

Thoriumchromat $Th(CrO_4)_2 + H_2O$ erhält man beim Zusatz von K_2CrO_4 zu einer siedenden Thoriumnitratlsg.; das bei gew. T. auskrystallisirende Chromat enthält $3 H_2O$. Dasselbe Salz erhielten Muthmann und Baur durch Eintropfen von K_2CrO_4 in Thoriumnitratlsg. (B. **33,** 2028). Es gibt bei 180° das Wasser ab und hinterlässt orangefarbenes wasserfreies Salz. Aus einer Lsg. von 1 Mol. $Th(NO_3)_4$ und 3 Mol. K_2CrO_4 scheidet sich ein basisches Chromat $Th(OH)_2CrO_4$ aus, welches sich in der Mutterlauge in neutrales Chromat umwandelt (Palmer, Am. **17,** 374; Ch. C. **95,** II, 14). Vergl. Haber l. c.

Thorium und Vanadium.

Cleve (Bl. [2] **21,** 116; J. B. **1874,** 261) beschrieb ein Vanadat der Zusammensetzung $Th_3O_{12}(V_2O_5)_4 . 16 V_2O_5 + 6 H_2O$; Volck (Z. anorg. Ch. **6,** 161) konnte die Existenz dieses Körpers nicht bestätigen; er erhielt aus verd. $ThCl_4$-Lsg. mit 8%iger Ammoniumvanadatlsg. einen gelben voluminösen Niederschlag

$$ThO_2 . V_2O_5 + 6 H_2O \text{ resp. } Th(HVO_4)_2 + 5 H_2O.$$

Reindarstellung von Thoriumsalzen.

Bei der hervorragenden Bedeutung, welche die Herstellung reiner Thoriumpräparate seit Einführung der Glühlichtindustrie gewonnen hat, rechtfertigt sich eine kurze Anführung der diesem Zwecke dienenden neueren analytischen Methoden, soweit sie bekannt geworden sind. Hierbei kann an dieser Stelle nur der Grundgedanke derselben hervorgehoben werden, während bezüglich der Details der Ausführung auf die citirten Originalarbeiten verwiesen wird.

Für die Reindarstellung des Thoriums kommen Thorit (Orangit) einerseits und Monazit (Monazitsand) andererseits in Betracht. Für die technische Verarbeitung hat allein der Monazitsand praktische Bedeutung. Während nun im Thorit ($ThSiO_4$) Thorium der basische Hauptbestandtheil ist und die Verunreinigungen — besonders die an Cerit- und Yttererden — stark zurücktreten, liegt beim Monazitsande das umgekehrte Verhältniss vor. Derselbe enthält im Durchschnitt 2 % ThO_2, während die Oxyde der Cer- und Yttriumgruppe 50—60 % ausmachen. Die Trennung des Thoriums ist demgemäss in diesem Falle ein bedeutend schwierigeres Problem, und die Methoden müssen diesen besonderen Verhältnissen angepasst sein.

Eine Zusammenstellung und ausführlichere Besprechung der Methoden siehe bei J. Koppel, Die Chemie des Thoriums (in Ahrens' Sammlung Bd. VI, Heft 9 bis 11, S. 373 ff.).

Aufschliessen des Monazitsandes. Der durch Schlämmen oder ein anderes geeignetes Aufbereitungsverfahren gereinigte Sand wird in den meisten Fällen durch Behandeln mit konz. H_2SO_4 in der Wärme zersetzt. Die entstandene Lsg. wird von dem Rückstande abgegossen und eingedampft; der Rückstand wird möglichst von überschüssiger Säure befreit und mit Wasser extrahirt. Aus der Lsg. fällt man durch Oxalsäure die gesammten seltenen Erden nebst dem Thorium aus. Die so gewonnenen „Rohoxalate" dienen der weiteren Verarbeitung. Dieses Verfahren unterliegt vielfachen Modifikationen, je nach der Methode, die zur weiteren Abscheidung des Th angewandt wird. — Urbain (A. ch. [7] **19**, 184; Ch. C. **1900**, I, 516) empfiehlt den Aufschluss mit schmelzendem Na_2CO_3; es bleiben dann die seltenen Erden und das Thorium im Rückstande.

1. Schwerlöslichkeit der Thoriumsulfathydrate. Die Sulfate werden entwässert und in Eiswasser gelöst; beim Erwärmen scheidet sich das 9- oder 8-Hydrat oder bei T. über 50° das 4-Hydrat ab. Methode von Krüss und Nilson siehe Bd. II, 1, S. 694; verbessert von O. N. Witt („Ueber den Cergehalt der Thorsalze" **1897**; als Manuskript gedruckt). Diese Methode ist nicht unmittelbar anwendbar, wenn grössere Mengen seltener Erden neben Thorium vorliegen, eignet sich also mehr für die Verarbeitung von Thorit, als für die von Monazit.

2. Löslichkeit des Thoriumoxalates in Ammoniumoxalat. Während Thoriumoxalat in Ammoniumoxalat lösl. ist, sind die Oxalate der Ceriterden darin fast unlösl. oder scheiden sich, wie das Lanthanoxalat, beim Erkalten aus der Lsg. wieder ab. Dieses Prinzip verwendete zuerst Bunsen (A. **155**, 379) in Kombination mit der Entwässerung des Sulfats (1) und Ueberführung desselben in Tetrahydrat durch Erh. der Sulfatlsg. auf 100°. — Brauner hat diese Methode in modifizirter Form für die Abscheidung des Th aus Monazitsand ausgearbeitet. — Die verd., stark mit HNO_3 angesäuerte Lsg. der bei 400° entwässerten Rohsulfate wird durch tropfenweisen Zusatz von Oxalsäure gefällt, solange beim Eintropfen sofort ein Niederschlag entsteht; dieses unreine Oxalat wird mit einer Lsg. von genau 4 Mol.

Ammoniumoxalat digerirt, die Lsg. stark verd., filtr. und in viel kalte konz. HNO_3 eingegossen; der zunächst entstehende schleimige Niederschlag von saurem Oxalat geht durch die oxydirende Einwirkung der HNO_3 in neutrales über; gleichzeitig werden die mitgefällten Oxalate seltener Erden zersetzt und diese gehen als Nitrate in Lsg., so dass reines Thoriumoxalat zurückbleibt (Brauner, Soc. **73,** 951; Ch. C. **99,** I, 822; D.R.P. 97 689).

3. Fällung des Thoriums durch Wasserstoffsuperoxyd. (Anwendung auf Monazitsand.) Die Methode beruht auf der Thatsache, dass aus neutraler Lsg. beim Erh. mit einem Ueberschusse von H_2O_2 nur das Thorium quantitativ gefällt wird, wenn die begleitenden Erden, besonders Cer, nur in geringer Menge zugegen sind. Die Anwendung dieses Verfahrens setzt also eine vorhergehende Anreicherung des Rohmateriales an Thorium voraus. Hierüber siehe Wyrouboff und Verneuil (C. r. **126,** 340; **127,** 412; Bl. [3] **19,** 219; Ch. C. **98,** I, 529; II, 883). Zur völligen Reinigung ist die Fällung mit H_2O_2 zu wiederholen. Diese Methode dürfte sich aus ökonomischen Rücksichten für die Darstellung des Th im Grossen nicht eignen, da 1 kg Th zur Fällung ca. 7—8 L. 10%iges H_2O_2 zur Fällung erfordert.

4. Fällung des Thoriums durch stickstoffwasserstoffsaures Kalium. Beim Behandeln einer neutralen Lsg. der gemischten Erden mit Kaliumazid KN_3 in der Siedehitze wird nur Th als Hydroxyd gefällt; bei Wiederholung der Fällung soll nach Dennis und Kortright (Am. **16,** 79; Z. anorg. Ch. **6,** 35; Dennis, Am. Soc. **18,** 947; Ch. C. **97,** I, 128) ganz reines Hydroxyd erhalten werden. — Dagegen behaupten Wyrouboff und Verneuil (l. c.), der so erhaltene Niederschlag sei stets durch etwas Cer verunreinigt.

5. Fällung mit Natriumthiosulfat. Natriumthiosulfat fällt das Thorium bei Siedehitze aus neutralen oder schwach sauren Lsgn. fast quantitativ, während die anderen seltenen Erden nicht fallen (Bunsen, A. **155,** 379; Hintz und Weber, Z. anal. Ch. **36,** 676). Die Methode wird vielfach in Kombination mit anderen angewandt.

6. Isolirung des Thoriums als Acetylacetonat. Aus dem Gemisch der Erden wird Th zunächst mit H_2O_2 (siehe oben 3) gefällt oder mit $(NH_4)_2C_2O_4$ herausgelöst, und dann werden die Hydroxyde in alkoh. Suspension mit Acetylaceton behandelt; aus dem Rückstande der eingedampften Lsg. wird das Thorium-Acetylacetonat mit Chloroform herausgelöst (Urbain, Bl. [3] **15,** 347; A. ch. [7] **19,** 184; Ch. C. **96,** I, 887; **1900,** I, 516). Diese Methode ist für eine Verarbeitung im Grossen infolge des hohen Preises des Acetylacetons nicht geeignet.

7. Löslichkeit von Thoriumsulfit in überschüssigem neutralen Alkalisulfit siehe Chavastelon (C. r. **130,** 781; Ch. C. **1900,** I, 876).

8. Fraktionirte Fällung des Thoriums mit Kaliumchromat, ausgearbeitet zur Reinigung des käuflichen Thoriumnitrates von Muthmann und Baur (B. **33,** 2028; Baur D.R.P. 120 013).

Zur Darstellung kleinerer Mengen reiner Thorerde im Laboratorium siehe ferner die speziell auf Thorit und Orangit angewandte Methode von Jannasch, Locke und Lesinsky (Z. anorg. Ch. **5,** 283); schliesslich zur technischen Gewinnung des Thors aus Monazitsand Drossbach (B. **29,** 2452); Thesen (Ch. Z. **1895,** 2254); Kosmann (D.R.P. 90652; Ch. C. **97,** I, 837).

Analytische Methoden zur Trennung und Bestimmung des Thoriums. Werthbestimmung des Monazitsandes und des technischen Nitrates. 1. Thoritanalyse (Hintz und Weber, Z. anal. Ch. **36,** 27, 676) vergl. Urbain (l. c.). — Analyse des Monazits nach Glaser (Am. Soc. **18,** 782; Ch. Z. **20,** 612; Z. anal. Ch. **36,** 213; **37,** 25), Fresenius und Hintz (Z. anal. Ch. **35,** 525). Vergl. hierzu Hintz und Weber (l. c.). — Analyse nach Boudouard (Bl. [3] **19,** 10; Ch. C. **98,** I, 435), Wyrouboff und Verneuil (C. r. **126,** 340; **127,** 412; Bl. [3] **19,** 219; Ch. C. **98,** I, 529; II, 883). — Bestimmung des Thorgehaltes im Monazitsande (Drossbach, J. Gasbel. **1895,** 581). — Werthbestimmung des käuflichen Thoriumnitrates (Drossbach l. c.).

Glühkörperanalyse siehe besonders Drossbach (l. c.), Bunte (J. Gasbel. **1897,** 422); Glinzer (Z. angew. Ch. **1895,** 185; J. Gasbel. **1895,** 295, 310); Gentsch (Verh. des Ver. z. Beförd. d. Gewerbefl. **1899**).

R. J. Meyer.

Kalium.

i. AG. 39,15; d. AG. 38,86.

Eigenschaften. Ein Vergleich des Spektrums bei verschiedenen T. — Flammenspektrum ca. 1000°, Bogenspektrum ca. 3500°, Funkenspektrum — zeigt, dass das Spektrum bei steigender T. linienreicher wird und dass neue Hauptlinien auftreten (siehe Natrium) (Eder und Valenta, Denkschr. Akad. Wien **1894;** Ch. C. **94,** II, 769). — Ueber das Spektrum bei starker Intensität des elektrischen Funkens siehe de Gramont (Bl. [3] **17,** 778; Ch. C. **97,** II, 788). — Ueber den ultrarothen Theil des Spektrums siehe Lehmann (Arch. wiss. Phot. **2,** 216).

Metallisches K wird durch ganz trockenen O nicht angegriffen und kann im O-Strome dest. werden. Bei der Einwirkung von NO oder NO_2 entsteht ein Gemisch von Nitrit und Nitrat (Holt und Sims, Ch. N. **69,** 239; Ch. C. **94,** I, 1141).

Erkennung der K-Verbindungen. Mittelst Natriumkobaltnitrits lassen sich nach van Eyk (Nederl. Tijdschr. Pharm. **6,** 136; Ch. C. **94,** I, 1162) K-Salze noch in einer Verdünnung von 1 : 10000 nachweisen. Ueber die Fällung der K-Salze mit Wismuth-Natriumthiosulfat siehe Carnot (C. r. **83,** 338); Campari (Z. anal. Ch. **23,** 60); Huysse (Z. anal. Ch. **36,** 512; **39,** 9). — Ueber die Fällung mit Ueberchlorsäure als $KClO_4$ (Schlösing, Kraut) siehe Caspari (Z. angew. Ch. **1893,** 68); Wense (ibid. **1891,** 691; **1892,** 233).

Kalium und Wasserstoff.

Kaliumhydrür KH wird durch Erh. von K auf 360° im H-Strome erhalten; wird von dem überschüssigen Metalle durch Behandeln mit flüss. NH_3 befreit. Weisse, leicht zersetzliche Masse mit stark reduzirenden Eigenschaften (Moissan, C. r. **134,** 18; Ch. C. **1902,** I, 397).

Kalium und Sauerstoff.

Kaliumhydroxyd KOH. Technische Darstellung. Die technische Herstellung von Aetzalkalien resp. Soda einerseits und die Gewinnung von Chlor resp. Chlorkalk andererseits auf elektrolytischem Wege aus

Alkalichloridlsgn. ist eines der wichtigsten Probleme der elektrochemischen Industrie geworden. Die Gewinnung von Aetzalkali setzt prinzipiell voraus, dass die Kathodenlsg. von der Anodenlsg. getrennt ist, so dass der Stromdurchgang zwar nicht gehindert, die Vermischung der Lsgn. aber ausgeschlossen ist. Die älteren Vorschläge, die diesem Zwecke dienen sollen, seien hier übergangen. Von neueren Vorschlägen scheinen sich drei prinzipiell von einander verschiedene bewährt zu haben:

1. Verfahren mit Diaphragmen. Bei diesen kommt eine poröse Scheidewand zur Anwendung, durch die das Bad in einen Kathoden- und in einen Anodenraum getheilt wird. Am brauchbarsten scheinen sich bis jetzt Scheidewände aus poröser Zementmasse erwiesen zu haben (siehe Kellner, Z. angew. Ch. **1899**, 1080). Ausserdem sind Diaphragmen aus Thon (Häussermann und Fein, Z. angew. Ch. **1894**, 9) sowie pulverige Substanzen (Craney) vorgeschlagen worden. Ueber die Vorgänge bei der Elektrolyse mit Diaphragmen siehe Förster und Jorre (Z. anorg. Ch. **23**, 158). Als Beispiel einer speziellen Ausbildung des Diaphragmenverfahrens siehe Hargreaves und Bird (Jahrb. f. Elektroch. **2**, 224). Die Elektroden für die Alkali- und Chlorerzeugung sind allgemein Kohle als Anode, Eisen als Kathode.

2. Quecksilberverfahren. Die in diese Gruppe gehörenden Verfahren beruhen darauf, dass metallisches Hg aus einer Alkalichloridlsg., sofern es in einer solchen als Kathode wirkt, K oder Na unter Amalgambildung aufnimmt und dass das Amalgam beim Behandeln mit Wasser unter Rückbildung des Quecksilbers unter H-Entwickelung Alkalilauge bildet. Am vollkommensten scheint bisher das von Kellner ausgebildete, höchst sinnreiche Verfahren zu arbeiten (siehe bei Haber, Grundriss der techn. Elektrochemie, München und Leipzig 1898, und Häussermann, Dingl. **315** (1900) 469). Bei diesem ist das Bad mittelst einer nicht porösen Scheidewand, die aber am Boden einen Durchlass besitzt, in zwei Kammern getheilt, von denen die eine — mit einer Kohlenscheibe als Anode — die Chloridlgs. die andere — mit einer Eisenscheibe als Kathode — verd. Alkalilauge enthält. Ueber den Boden dieser Kammern, der schwach nach der Kathodenseite zu geneigt ist, fliesst kontinuirlich eine dünne Quecksilberschicht, die die leitende Verbindung beider Räume herstellt und bei der Elektrolyse in der Anodenkammer Alkalimetall aufnimmt (Amalgam bildet) und dieses in der Form von Aetzalkali an die Kathodenflüssigkeit abgibt, worauf es abfliesst, gehoben wird und auf der entgegengesetzten Seite wieder in den Anodenraum eintritt. Trotzdem nun das Quecksilber sehr schnell durch das Bad hindurchgeführt wird, erleidet doch ein sehr kleiner Theil des Amalgams durch die wässerige Salzlsg. schon in der ersten Zelle Zersetzung, so dass der anodische Sauerstoff in der zweiten Zelle etwas weniger als die äquivalente Menge Alkalimetall vorfindet und dann eine entsprechende Menge Hg oxydirt, was zu Störungen Veranlassung gibt. Zur Hebung dieses Uebelstandes wird nach Kellner zwischen Amalgam und Eisen eine sogenannte Sekundärelektrode eingeschaltet. Auf diese Weise entsteht ein kurzgeschlossenes Element: Amalgam—Alkalilauge—Eisen, welches zu wirken aufhört, sobald das Alkalimetall gelöst ist.

3. Glockenverfahren. Von der Thatsache ausgehend, dass sich die Konzentration der die beiderseitigen Elektroden umgebenden Flüss. infolge des Stromdurchganges stark ändert, ist es neuerdings gelungen, ein Verfahren auszuarbeiten, bei dem zur Trennung der Kathoden- und der Anodenlauge lediglich der Unterschied im SG. beider Flüss. benutzt wird (Engelhardt, Z. d. Oesterr. Ing.- u. Archit.-Ver. **1899,** Nr. 18; siehe bei Häussermann l. c.; die experimentell-kritische Würdigung dieses Prinzips siehe bei Adolph, Z. Elektroch. **7** (1901) 581).

Eigenschaften. de Forcrand folgert aus thermochemischen Untersuchungen, dass ausser dem Hydrat $KOH + 2H_2O$ noch die Hydrate $KOH + H_2O$ und $KOH + 0{,}5\,H_2O$ existiren. Die Lösungswärme von KOH beträgt 12,95 Cal. (C. r. **133,** 157; Ch. C. **1901,** II, 459). — Ueber den Einfluss sehr niedriger T. auf die Dielektrizitätskonstante der Lsgn. von Alkalihydroxyden und Alkalisalzen siehe Dewar und Fleming (Proc. **61,** 368, 380; **62,** 250; Ch. C. **97,** II, 564, 565; **98,** I, 546). Die Normallsg. von KOH hat nach Loomis (Wiedem. A. **60,** 547) bei 18^0 bezogen auf Wasser von 4^0 SG. = 1,0481 und die elektr. Leitfähigkeit $K \times 10^7$ bei 18^0 bezogen auf Quecksilber von $4^0 = 170$. Ueber die Einwirkung von H_2O_2 auf Alkalihydroxyde in Lsgn. siehe Calvert (Z. phys. Ch. **38,** 513).

Kaliumsuperoxyd K_2O_4 gibt im Luftstrome in Glasgefässen erh. beim Weichwerden des Glases noch keinen O ab, dagegen im H-, CO- und CO_2-Strome beim Sied. des Schwefels beträchtliche Mengen:

$$K_2O_4 + H_2 = 2\,KOH + O_2$$
$$K_2O_4 + CO = K_2CO_3 + O_2$$
$$K_2O_4 + CO_2 = K_2CO_3 + O_3$$

(Frenzel, Fritz und V. Meyer, B. **30,** 2515).

Ueber die Darstellung siehe unter Natriumsuperoxyd.

Kalium und Chlor.

Kaliumchlorid KCl. Technische Darstellung. Zur Verarbeitung des Carnallits auf KCl und $MgCl_2$ schlägt W. Meyerhoffer vor, das Rohsalz direkt auf ca. 176^0 zu erh., wodurch sich etwa 75% des KCl in fester Form ausscheidet, während der Rest mit dem gesammten $MgCl_2$ in Lsg. geht. Die Lsg. wird bis zur Bildung von sich ausscheidendem Carnallit (115^0) abgekühlt und erhält dann nur noch etwas $MgCl_2$ (D.R.P. 91906). — Die theoretische und experimentelle Grundlagen für dieses Verfahren siehe bei van't Hoff und Meyerhoffer und van't Hoff und Kenrick, A. B. **1897,** 47, 77, 307, 328; Ch. C. **97,** I, 844, 846; **97,** II, 210, 212. — Zur Reinigung von Rohcarnallit wird derselbe nach Meyerhoffer für sich bei 265^0 oder mit Magnesiumchloridhexahydrat gemischt bei niedrigeren T. geschmolzen, wobei die Verunreinigungen (NaCl, $MgSO_4 + 7\,H_2O$) ungelöst zurückbleiben (D.R.P. 92812 u. 98344).

Eigenschaften. SG. bei 20° = 1,994 ± 0,003 (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21**, 53). Kryohydratische T. — 11,1°. Die Lsg. entspricht dabei der Zusammensetzung $100 H_2O . 5,94 KCl$ (van't Hoff und Meyerhoffer, Mitth. Berl. Akad. **1897**, 307). S. 800° (Mc Crae, Wiedem. A. **55**, 95). Löslichkeit von KCl in KOH siehe Winteler (Z. Elektroch. **7**, 360). Lösl. in $SbCl_3$ (Tolloczko, Z. phys. Ch. **30**, 705).

KCl gibt mit NaCl und mit LiCl keine Mischkrystalle, mit NH_4Cl mischt es sich nur in sehr beschränktem Maasse. Krickmeyer (l. c.) erhielt isomorphe Mischungen von 96,98 % KCl mit 3,02 % NH_4Cl in Würfeln vom SG. 1,976 und von 96,76 % NH_4Cl mit 3,24 % KCl vom Typus des Salmiaks, SG. 1,544.

Ueber die Einwirkung von Kathodenstrahlen auf Alkalihalogenverbindungen siehe unter Natriumchlorid.

Die Elektrolyse von Alkalichloridlösungen. Werden Lsgn. von KCl oder NaCl der Wirkung des elektrischen Gleichstroms ausgesetzt, so sind die Produkte der Elektrolyse verschieden, je nachdem man den Kathodenraum vom Anodenraum durch ein Diaphragma trennt oder beide Räume ungetrennt lässt. Im ersteren Falle entweicht an der Kathode Chlor, während an der Anode Hydroxyd entsteht, im letzteren treten Hypochlorit, Chlorat und Perchlorat auf. Jedoch bleiben die gebildeten Mengen dieser Salze wesentlich hinter der theoretisch nach der aufgewandten Strommenge zu erwartenden zurück, weil sich an der Kathode H entwickelt, der die Chlorsauerstoffsalze partiell reduzirt, und weil ferner an der Anode durch Sauerstoffentwickelung Stromverluste entstehen. Die grundlegenden Untersuchungen über die Vorgänge bei der Elektrolyse von Alkalichloridlsgn. ohne Diaphragma stammen von Oettel (Z. Elektroch. **1**, 354). Vergl. auch Fogh (In.-Diss., Jena 1889). Hieraus geht hervor, dass die Elektrolyse in neutraler Lsg. vorwiegend Hypochlorit liefert, während bei einer gewissen Alkalität der Lsg. die Cloratbildung in der Vordergrund tritt. Die Versuche beziehen sich ausserdem auf den Einfluss der Konzentration, der Stromdichte und der T. Eine eingehende Kritik und theoretische Beleuchtung der Versuche von Oettel findet sich bei Haber und Grinberg (Z. anorg. Ch. **16**, 198, 329, 438; **18**, 37), ausgehend von Versuchen über die Elektrolyse der Salzsäure. Während nun Haber und Grinberg die Hypochlorit- und Chloratbildung im Wesentlichen als primäre Ionenreaktionen 1. $\overline{Cl} + \overline{OH} = ClOH$ und 2. $\overline{Cl} + 5\overline{OH} = ClO_3H + 2H_2O$ deuten, nimmt Oettel (siehe auch Z. Elektroch. **5**, 1) an, dass sich Hypochlorit aus den primären Produkten Hydroxyd und Chlor bildet, und dass das Chlorat sich sowohl unmittelbar durch Vereinigung von Cl und O an der Anode, als auch über das Hypochlorit hinweg durch weitere Einwirkung von Cl oder durch direkte elektrolytische Oxydation bilden kann. Für die Mitwirkung rein chemischer Vorgänge während der Elektrolyse sprechen auch besonders die Versuche von Bischoff und Förster (Z. Elektroch. **4**, 464) über das Verhalten von Chlorcalciumlsgn. bei der Elektrolyse. Wohlwill (Z. Elektroch. **5**, 52) kommt auf Grund von Messungen von Zersetzungsspannungen ebenfalls

zu der Auffassung, dass Hypochlorit, wenigstens bei Spannungen über 2 Volt, stets sekundär aus Hydroxyd und Chlor entstehe, während die Chloratbildung das Resultat einer anodischen Oxydation des Hypochlorits sei: $2\overline{ClO} + \overline{OH} = ClO_3H + \overline{Cl}$. Abschliessend behandeln dann diese theoretischen Fragen Förster (Z. anorg. Ch. **22,** 1) und Müller (ibid. S. 33); siehe auch Förster und Sonneborn (Z. Elektroch. **6,** 597). Als wichtigstes Ergebniss dieser Forschungen ist hervorzuheben, dass in neutraler und schwach alkalischer Lsg. die Chloratbildung im Wesentlichen sekundär durch einen rein chemischen Vorgang erfolgt, indem nämlich das Chlorat durch die oxydirende Wirkung der an der Anode durch Entladung des Ions $\overline{ClO}$ gebildeten freien unterchlorigen Säure entsteht:

$$1.\ \overline{Cl} + 3HClO = \overline{ClO_3} + 3\overset{+}{H} + 3\overline{Cl},$$

$$2.\ \overline{ClO} + 2HClO = \overline{ClO_3} + 2\overset{+}{H} + 2\overline{Cl}.$$

(Vergl. unter „Kaliumhypochlorit“ die Einwirkung von Cl auf Alkalihydratlsgn.) In stärker alkalischer Lsg. dagegen dürfte ein komplizirter elektrochemischer Vorgang stattfinden, dessen Natur sich schematisch durch die Ionenreaktionen: 1. $\overline{Cl} + 3O = \overline{ClO_3}$ und 2. $\overline{ClO} + 2O = \overline{ClO_3}$ ausdrücken lässt. — Ausgeschlossen erscheint es aber nicht, dass auch eine Entladung von Hydroxylionen (Wohlwill, Lorenz und Wehrlin) hierbei mitwirkt.

Ueber die Erscheinungen bei der Elektrolyse mit Diaphragmen siehe Foerster und Jorre (Z. anorg. Ch. **23,** 158).

Zur Vervollständigung der Literatur siehe noch Winteler, Z. Elektroch. **5,** 10; Ch. Z. **22,** 89; Z. Elektroch. **7,** 635 (Ueber elektrolytische Bildung von Perchlorat); ferner Brochet (C. r. **130,** 134, 718; Ch. C. **1900,** I, 452 u. 842) und Lorenz und Wehrlin (Z. Elektroch. **6,** 389, 408, 419, 437, 445, 461). Sprösser (Z. Elektroch. **7,** 971, 987, 1012, 1028, 1071, 1083).

Vergl. hierzu auch die technische Darstellung unter „Kaliumhydroxyd“, „Kaliumhypochlorit“ und „Natriumhypochlorit“.

Kaliumhypochlorit KClO. Technische Darstellung. Die elektrolytische Herstellung von Bleichlaugen aus neutralen Alkalichloridlsgn. gewinnt für die Cellulose- und Baumwollenindustrie immer grössere Bedeutung, um so mehr als solche Laugen eine besonders hohe Bleichwirkung zeigen, die nach Förster und Bischoff (Z. Elektroch. **4,** 464) und Sieverts (ibid. **6,** 364) auf ihrem Gehalt an freier unterchloriger Säure beruht. Die Gewinnung solcher Laugen geschieht in der Praxis ohne Anwendung eines Diaphragmas. Um die Zerstörung des an der Anode gebildeten Hypochlorits durch Reduktion an der Kathode möglichst hintanzuhalten, muss, wie Oettel (Z. Elektroch. **1,** 356, 474) und Förster (Z. anorg. Ch. **22,** 1) begründet haben, mit hoher Stromdichte gearbeitet werden. Andernfalls lassen sich nur stark verd. Laugen erzielen. Technisch hat nur die elektrolytische Verarbeitung von Chlornatriumlsgn. Bedeutung. Näheres über die Verfahren siehe daher unter „Natriumhypochlorit“.

Einwirkung von Chlor auf Alkalihydratlösungen. Beim Einleiten von Cl-Gas in Alkalilauge entsteht zuerst, solange noch kein

Ueberschuss von Cl vorhanden ist, ausschliesslich Hypochlorit, unabhängig von Konz. und T. Wird die entstandene Hypochloritlsg. auf über 70° erh., so wird — besonders in konzentrirterer Lsg. — unter O-Entwickelung Chlorat gebildet. Unter 70° findet Chloratbildung nur statt, wenn kein freies Alkali mehr zugegen, also Cl im Ueberschusse ist (Gay-Lussac, A. **43,** 153; Lunge und Landolt, Ch. Ind. **1885,** 344). Das überschüssige Chlor wirkt dann nach den Versuchen von Foerster und Jorre (J. pr. [2] **59,** 53) unter Bildung von freier unterchloriger Säure, welche dann die Hypochlorite zu Chloraten oxydirt, indem sie selbst zu HCl reduzirt wird. Letztere macht dann wieder unterchlorige Säure frei und setzt so den Prozess fort. Dieser Oxydationsvorgang wird durch T.-Erhöhung begünstigt und andererseits in dem Maasse gehemmt, in dem das Hypochlorit aus der Lsg. verschwindet. (Vergl. den analogen Vorgang der Chloratbildung bei der Elektrolyse neutraler oder schwach alkalischer Chloridlsgn. und unter Natriumhypochlorit.)

Kaliumchlorat $KClO_3$. Ueber die technische Darstellung aus KOH und Cl siehe Hargreaves (Ch. Soc. Ind. **15,** 113; Ch. C. **96,** I, 1147); aus ZnO, KCl und Cl Bayer (Ch. Z. **19,** 1453). Ueber neuere Fortschritte in der Fabrikation von Chloraten siehe Grossmann (Ch. Soc. Ind. **15,** 158; Ch. C. **96,** I, 1113). — Ueber die Einwirkung von Cl auf Alkalihydratlösungen siehe unter „Kaliumhypochlorit".

Elektrolytische Darstellung. Ueber die theoretischen Grundlagen siehe unter „Elektrolyse von Alkalichloridlösungen". Früher wurde die Chloratdarstellung mit Benutzung eines Diaphragmas ausgeführt. Siehe hierüber Häussermann und Naschold (Ch. Z. **1894,** 857). Man arbeitet mit konz. heissen KCl-Lsgn. und mit hoher Stromdichte an der Anode. Letztere besteht aus Platin oder Platin-Iridium, die Kathode besteht aus Eisen; als Diaphragma eignet sich die „Pukall'sche Thonmasse" (Verfahren von Gall und Montlaur). — Oettel (Z. Elektroch. **1,** 356, 474) hat dann zuerst nachgewiesen, dass Chlorat mit guter Ausbeute ohne Diaphragma hergestellt werden kann. Bedingung hierfür ist nach Oettel eine gewisse Alkalität des Elektrolyten, wodurch die kathodische Reduktion des primär gebildeten Hypochlorits hintangehalten wird. Eine solche Reduktion kann man, wie Müller fand, durch einen Zusatz von K_2CrO_4 fast ganz verhindern, indem das Chromat katalytisch als Sauerstoffüberträger wirkt (Z. Elektroch. **5,** 469; siehe auch Brochet, C. r. **130,** 134, 718; Ch. C. **1900,** I, 452, 842). Aus der Reihe der diaphragmenfreien Verfahren seien folgende erwähnt: Nach Kellner (D.R.P. 90060) wird kaltges. KCl-Lsg. mit Kalkmilch versetzt und der Elektrolyt während der Elektrolyse dauernd bewegt. Das schwerlösl. $KClO_3$ fällt aus. — Nach dem Verfahren von Schuckert & Co. (D.R.P. 83536 u. 89844) wird die Chloridlsg. bei 40—100° in Gegenwart von 1—5% Alkalibikarbonat unter zeitweisem Einleiten von CO_2 mit Platin- oder Kohleanode elektrolysirt. Die Zusätze von Kalk und Bikarbonat sollen dem Elektrolyten eine schwache Alkalität ertheilen; es scheint aber nach den Versuchen von Förster und Müller (Z. anorg. Ch. **22,** 26, 53, 62), dass

die Wirksamkeit des Bikarbonats in Verbindung mit der CO_2 im Gegentheil auf einer schwachen Säuerung beruht, wodurch die Bildung von freier unterchloriger Säure befördert wird (siehe Elektrolyse von „Alkalichloridlsgn.“), während der Kalk auf der Kathode eine Membran bildet und so vor Reduktion schützt. Die kontinuirliche Darstellung aus $MgClO_3$ durch Elektrolyse von $MgCl_2$-Lsg. siehe Parker (Ch. Soc. Ind. **14,** 1046; Ch. C. **96,** I, 984).

Eigenschaften. Löslichkeit in Wasser (Pawlewski, B. **32** (1899) 1040).

100 Theile Wasser lösen:

bei 0°	3,14	35°	11,47	70°	29,16
5°	3,82	40°	13,31	75°	32,99
10°	4,45	45°	14,97	80°	36,93
15°	5,35	50°	17,95	85°	41,35
20°	7,22	55°	20,27	90°	46,11
25°	8,17	60°	23,42	95°	51,39
30°	9,26	65°	25,50	100°	55,54

Löslichkeit in KCl siehe Winteler (Z. Elektroch. **7,** 360). Löslichkeit in H_2O_2 siehe Calvert (Z. phys. Ch. **38,** 513).

Bei der Zersetzung von $KClO_3$ in KCl und O steigt die T. auf Weissglut, wenn man grössere Mengen des Salzes auf freiem Feuer erh.; eine Explosion tritt ein, wenn man es plötzlich auf eine den Zersetzungspunkt bedeutend übersteigende T. erh. (Berthelot, C. r. **129,** 926; A. ch. [7] **20,** 11; Ch. C. **1900,** I, 165). Ueber die elektrolyt. Reduktion siehe Voege (J. phys. Chem. **3,** 577; Ch. C. **1900,** I, 529).

Eine Lsg. von Resorcin in H_2SO_4 gibt mit $KClO_3$ eine sehr intensive Grünfärbung, die auf Zusatz von Wasser in Braun übergeht (Pinerna, Ch. N. **75,** 61; Ch. C. **97,** I, 488).

Kaliumperchlorat $KClO_4$. Die Literatur über die Bildung bei der Elektrolyse von KCl siehe unter „Elektrolyse von Alkalichloridlsgn.“

Kalium und Brom.

Kaliumbromid KBr. Darstellung. Genauere Angaben über die Darstellung aus Eisenbromürbromid durch Umsetzung mit K_2SO_4 siehe bei Knobloch (Pharm. Z. **42,** 190; Ch. C. **97,** I, 850).

Eigenschaften. SG. bei 20° 2,76 ± 0,003 (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53). S. 745° (Mc Crae, Wiedem. A. **55,** 95). Gibt mit NaBr keine Mischkrystalle (Krickmeyer). Wird durch Cl-Gas im feuchten Zustande schon bei gew. T. vollständig in KCl übergeführt, während die Einwirkung auf das trockene Salz nur sehr langsam und bei hoher T. vor sich geht (Küster, Z. anorg. Ch. **18,** 77). Löst sich farblos in flüss. SO_2 (Walden, B. **32,** 2862); elektr. Leitfähigkeit ibid.; lösl. in $SbCl_3$, Gefrierpunktserniedrigung dieser Lsg. siehe Tolloczko, Z. phys. Ch. **30,** 705.

Kaliumbromat $KBrO_3$. Darstellung. Durch Elektrolyse einer KBr-Lsg. unter Zusatz von K_2CrO_4 (vergl. Müller unter $KClO_3$). Gute

Kryst. entstehen bei langsamer Verdunstung einer mit KBr versetzten Lsg. Doppelbrechung negativ. Hemimorphie in der Richtung der Vertikalaxe a : c = 1 : 1,35231 (H. Traube, Z. Kryst. **23,** 576; Ch. C. **94,** II, 1032; **95,** II, 709).

Kalium und Jod.

Kaliumjodid KJ. Darstellung. Knobloch (siehe unter KBr) und Ronde (Pharm. Z. **1894,** 413; Ch. C. **94,** II, 192).

Das käufliche Salz enthält etwas K_2CO_3. Es wird durch Zusatz von etwas ZnJ_2 zur Lsg. und Schütteln mit ZnO gereinigt. Grössere Mengen neutrales KJ stellt man her durch Fällen mit Petroleumäther (Meineke, Ch. Z. **29,** 2). — Nach Eschbaum (Pharm. Z. **42,** 77; Ch. C. **97,** I, 484) kann man KJ-Lsgn. vollkommen unzersetzt aufbewahren, wenn man sie mit reinem, aus Glasretorten dest. Wasser bereitet, während aus Kupferkesseln dest. Wasser stets zersetzend wirkt. Vergl. auch Carles (Pharm. Z. **42,** 6; Ch. C. **97,** I, 484) und Sibbers (Pharm. Z. **42,** 267; Ch. C. **97,** I, 1088).

S. 723° (Mc Crae, Wiedem. Am. **55,** 95). KJ wird in alkal. Lsg. von Ferricyankalium bei Gegenwart von $Ba(OH)_2$ zu Jodat oxydirt, welches als $Ba(JO_3)_2$ ausfällt (Kassner, Arch. Pharm. **236,** 165; Ch. C. **98,** II, 87). Ozon oxydirt KJ zunächst zu KJO_4, welches dann mit KJ nach:

$$3KJO_4 + 2KJ + 3H_2O = KJO_3 + 2K_2H_3JO_6 + J_2$$

reagirt (vergl. unter $NaJO_4$) (Péchard, C. r. **130,** 1705; Ch. C. **1900,** II, 159). — KJ löst sich mit gelber Farbe in flüss. SO_2; elektr. Leitfähigkeit und Molekulargewicht in SO_2 (Walden, B. **32,** 2862). Vergl. auch die Löslichkeit in anderen Lösungs- und Ionisirungsmitteln bei Walden (Z. anorg. Ch. **25,** 207), in flüss. NH_3 bei Franklin und Kraus (Am. **20,** 836; Ch. C. **99,** I, 331). KJ verbindet sich bei — 20° mit SO_2. Die entstehende Verbindung hat bei 0° die Zusammensetzung SO_2KJ; analoge Verbindungen geben die Jodide von Na, NH_4, Ba, Ca und Ag, die Chloride und Bromide dagegen nicht (Péchard, C. r. **130,** 1188; Ch. C. **1900,** I, 1198).

Kaliumtrijodid KJ_3. Die Versuche von Jakovkin (Z. phys. Ch. **13,** 539) sowie von Dawson (Proc. Ch. Soc. **16,** 215; Soc. **79,** 238; Ch. C. **1901,** I, 214) über das Vertheilungsverhältniss von Jod zwischen KJ-Lsgn. und CS_2 scheinen zu erweisen, dass KJ_3 ein normales binäres K-Salz der Säure HJ_3 ist, die in ihrer Stärke der Jodwasserstoffsäure vollkommen vergleichbar ist und eine der Stickstoffwasserstoffsäure analoge Konstitution $\begin{matrix} J \\ \| \\ J \end{matrix}\!\!>\!JH$ hat (Schmidt, Z. anorg. Ch. **9,** 431). Andere physikalische Untersuchungen über die Konstitution der Trihalogenverbindungen der Alkalimetalle, insbesondere das Studium der elektr. Leitfähigkeit und des Gefrierpunktes ihrer Lösungen führen zu demselben Resultate, dass man es in den Trihalogenverbindungen nicht mit lockeren Additionsprodukten zu thun hat, sondern dass dieselben ein komplexes Ion enthalten. Vergl. hierzu auch Sullivan (Z. phys. Ch. **28,** 523); Osaka (ibid. **38,** 743).

Kaliumhypojodit KJO. Ueber die Einwirkung von J auf Alkalien siehe Taylor (Proc. Ch. Soc. **16,** 70; Ch. C. **1900,** I, 844).

Das in der Lsg. von J in KOH enthaltene KJO setzt sich in KJO_3 um nach der Gleichung: $3\,KJO = KJO_3 + 2\,KJ$. Diese Reaktion wurde ihrem zeitlichen Verlaufe nach verfolgt von Schwicker (Z. phys. Ch. **16,** 303; Ch. C. **95,** I, 737).

Kaliumjodat KJO_3. Darstellung durch Elektrolyse einer KJ-Lsg. unter Zusatz von K_2CrO_4 (vergl. Müller unter $KClO_3$). Nach Gröger (Z. angew. Ch. **1894,** 13) löst man zur Darstellung von reinem KJO_3 40 g reines $KMnO_4$ in 1 L. heissen Wassers, fügt 20 g KJ in wenig Wasser gel. hinzu, erh. 20—30 Minuten auf dem Wasserbade, entfärbt durch Alk., filtrirt, wäscht mit heissem Wasser aus, säuert das Filtr. mit Essigsäure an, dampft auf 50 ccm ein und wäscht die sich ausscheidenden Krystalle von KJO_3 mit Alk. — Wird beim Erwärmen braun, ohne dass ein Gewichtsverlust eintritt, beim Schmelzen wird erst J, dann O frei. Sauerstoffhaltige Zwischenprodukte bilden sich dabei nicht (Cook, Ch. N. **69,** 272; Ch. C. **94,** II, 74).

Molekulare Leitfähigkeit nach Walden (Z. phys. Ch. **1,** 63):

v	32	64	128	256	512	1024
μ	94,3	97,7	100,5	102,6	104,3	105,4

$\mu_{1024} - \mu_{32} = 11,1$.

KJO_3 verhält sich danach wie ein normales Salz einer einbasischen Säure.

Kaliumbijodat $KH(JO_3)_2$ wird durch KJ im Sinne der Gleichung

$$6\,KHJ_2O_6 + 5\,KJ = 11\,KJO_3 + 6\,J + 3\,H_2O,$$

durch KJ und Mineralsäuren im Sinne der Gleichung

$$KHJ_2O_6 + 10\,KJ + 11\,HCl = 11\,KCl + 6\,H_2O + 12\,J$$

zersetzt (Meineke, Ch. Z. **29,** 2).

Molekulare Leitfähigkeit nach Walden (Z. phys. Ch. **1,** 63):

v	32	64	128	256	512	1024
μ	360,8	393,2	416,1	430,7	438,4	442,5

Hiernach scheint $KH(JO_3)_2$ in wässeriger Lsg. unter Abspaltung von freier Jodsäure zu zerfallen. (Die Leitfähigkeit entspricht ungefähr der Summe der Leitfähigkeiten von $KJO_3 + HJO_3$.)

Kaliumtrijodat $KH_2(JO_3)_3$. Molekulare Leitfähigkeit nach Rosenheim und Liebknecht (A. **308,** 40):

v	32	64	128	256	512	1024
μ	578	653	708	737	767	789

Das Trijodat verhält sich also analog dem Bijodat wie

$$KJO_3 + 2\,HJO_3.$$

Vergl. unter „Jodsäure“, sowie „molybdänjodsaure Salze“.

Fluorjodate.

Diese Verbindungen lassen sich als Doppelsalze des Jodoxyfluorids JO_2Fl mit Alkalifluorid ansehen oder man kann annehmen, dass in den Jodaten 1 At. O im Sinne der Formel

$$\begin{matrix} Fl_2 \\ O \end{matrix} \gg J - OK$$

ersetzt ist.

Kaliumdifluoroxyjodat KJO_2Fl_2 bildet sich bei Einwirkung von 4%iger HF auf KJO_3-Lsg. oder beim Zusatz von KFl zu einer Lsg. von HJO_3 in HFl. Farblose, rhombische grosse Tafeln, an trockener Luft beständig; in feuchter Atmosphäre wird KJO_3 und HFl zurückgebildet. In kaltem Wasser wlösl., in heissem reichlicher unter Zersetzung. Beim Eindampfen scheiden sich immer fluorärmere Kryst. und schliesslich reine Jodsäure aus (Weinland und Lauenstein, B. **30,** 866; Z. anorg. Ch. **20,** 30).

Tellurjodate.

Kaliumtellurmonojodat $K_2O.2TeO_3.J_2O_5 + 6H_2O$ scheidet sich aus Lsgn. von TeO_3 und J_2O_5 unter Zusatz von KOH in rhombischen Nadeln oder Prismen ab. In Wasser mit saurer Reaktion lösl. und daraus umzukrystallisiren. Wird erst bei 250° wasserfrei.

Kaliumtellurdijodat $K_2O.TeO_3.J_2O_5 + 3H_2O$ erhält man aus einer Lsg. von 2 Mol. HJO_3, 1 Mol. H_2TeO_4 und 2,1 bis 2,2 Mol. K_2O. Glasglänzende hexagonale Kryst. Gibt beim Umkryst. Mono- und Dijodat. Verliert bei 250° alles Wasser (Weinland und Prause, B. **33,** 1015; Z. anorg. Ch. **28,** 45).

Kalium und Fluor.

Saure Kaliumfluoride KFl.HFl; KFl.2HFl; KFl.3HFl. Wärmetönung nach Guntz (Bl. [3] **13,** 114; Ch. C. **95,** I, 527).

1. KFl (fest) + HFl (Gas) = KFl.HFl (fest) = + 21,1 Cal.
2. KFl (fest) + 3HFl (Gas) = KFl.3HFl (fest) = + 47,1 Cal.
3. KFl (fest) + 2HFl (Gas) = KFl.2HFl (fest) = + 35,2 Cal.

oder

KFl.HFl (fest) + 2HFl (fl.) = KFl.3HFl (fest) = + 11,6 Cal.
KFl.HFl (fest) + HFl (fl.) = KFl.2HFl (fest) = + 6,5 Cal.

oder

KFl (fest) + HFl (fl.) = KFl.HFl (fest) = + 13,9 Cal.
KFl.HFl (fest) + HFl (fl.) = KFl.2HFl (fest) = + 6,5 Cal.
KFl.2HFl (fest) + HFl (fl.) = KFl.3HFl (fest) = + 5,1 Cal.

Die Stabilität dieser Verbindungen nimmt also nach KFl.3HFl hin ab.

Kalium und Schwefel.

Kaliummonosulfid K_2S. Bildung durch Einwirkung von S auf überschüssiges, in flüss. NH_3 gelöstes K (Kaliumammonium) (Hugot, C. r. **129,** 388; Ch. C. **99,** II, 580).

Bloxam (Proc. Ch. Soc. **15,** 146; Soc. **77,** 753; Ch. C. **99,** II, 173) stellte die Hydrate $K_2S + 2H_2O$, $K_2S + 5H_2O$ und $K_2S + 12H_2O$ dar. Diese Hydrate können im H-Strome völlig entwässert werden. K_2S ist bei 560^0 beständig.

Kaliumpolysulfide. Reine Alkalipolysulfide werden nach Bloxam (l. c.) nur durch Auflösen von S in Sulfhydratlsgn., nicht aber in Sulfidlsgn. erhalten, da letztere auch Thiosulfate geben. Bloxam stellte folgende Polysulfide dar: $K_4S_5 + 10H_2O$, $K_4S_8 + 6H_2O$, $K_4S_8 + 19H_2O$, $K_4S_9 + xH_2O$, $K_4S_{10} + xH_2O$, K_4S_6 und K_4S_7.

Kaliumpentasulfid K_2S_5 bildet sich nach Hugot (l. c.) analog wie K_2S aus Kaliumammonium, wenn überschüssiger S zugegen ist.

Kaliumsulfat K_2SO_4. Eigenschaften. SG. bei 20^0 2,670 $\pm$ 0,01 (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53), 2,6633 (bezogen auf Wasser von 4^0), bei 60^0 2,6521. Molekularvolumen 65,33. Axenverhältniss a:b:c = 0,5727 : 1 : 0,7418 (Tutton, Z. Kryst. **24,** 1). Bildet keine Mischkrystalle mit Li_2SO_4 (Krickmeyer). S. 1066,5^0 (Heycock und Neville, Soc. **67,** 160); 1059^0 (Mc Crae, Wiedem. A. **55,** 95).

Trikaliumdifluordisulfat $K_3HFl_2S_2O_7 + H_2O$ kryst. aus den Lsgn. von K_2SO_4 oder $KHSO_4$ in 40%iger HFl in farblosen monoklinen Prismen. Die Krystalle trüben sich in feuchter Luft. Beim Erh. verflüchtigt sich Wasser, dann HF und H_2SO_4; K_2SO_4 bleibt zurück. Das Salz ist in Wasser llösl. (Weinland und Alfa, B. **31,** 123; Z. anorg. Ch. **21,** 43).

Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ reagirt mit KJ nach: $K_2S_2O_8 + 2KJ + 2K_2SO_4 + J_2$. — Ueber die Beeinflussung der Geschwindigkeit dieser Reaktion durch Katalysatoren siehe Price (Z. physik. Ch. **27,** 474); oxydirt As_2O_3 in alkalischer Lsg. quantitativ zu Arsensäure: $2K_2S_2O_8 + As_2O_3 + 2H_2O = As_2O_5 + 2K_2SO_4 + 2H_2SO_4$ (Grützner, Arch. Pharm. **237,** 705; Ch. C. **1900,** I, 435); versetzt man die Lsg. mit $AgNO_3$, so scheidet sich Ag_2O_2 ab, indem wohl primär $Ag_2S_2O_8$ gebildet wird: $Ag_2S_2O_8 + 2H_2O = 2H_2SO_4 + Ag_2O_2$ (siehe Ammoniumpersulfat) (Marshall, Proc. Soc. Edinb. **23,** 163; Ch. C. **1901,** I, 559).

Kaliumdifluordithionat $K_2S_2O_5Fl_2 + 3H_2O$ scheidet sich aus einer in der Wärme gesättigten Lsg. von $K_2S_2O_6$ in 40—60%iger HFl ab. Das Salz ist sehr unbeständig (Weinland und Alfa, Z. anorg. Ch. **21,** 43).

Trikaliumdifluordiselenat $K_3HSe_2O_7Fl_2 + H_2O$ erhalten durch Eindunsten einer mässig konz. Lsg. von K_2SeO_4 in 40%iger HFl im Exsiccator. Gleicht dem entsprechenden Sulfat (s. d.) (Weinland und Alfa).

Kaliumdifluortellurat $K_2TeO_3Fl_2 + 3H_2O$. 1 Mol. Tellursäure wird mit 2 Mol. KOH fast bis zur Syrupkonsistenz eingedampft, der Rückstand mit 40%iger HFl gel. und die Lsg. mit KOH theilweise neutralisirt. Schweres weisses Pulver, aus Wasser monokline Kryst.

Kalium und Stickstoff.

Kaliumammonium KNH_3 (vergl. Natriumammonium) scheidet sich bei der Elektrolyse einer konz. KJ-Lsg. in flüss. NH_3 am negativen Pole in kupferfarbenen, dünnflüssigen Tröpfchen ab (Ruff, B. **34**, 2604); wird bei — 2° unter Abgabe von NH_3 zersetzt (Moissan, C. r. **127**, 685; Ch. C. **98**, II, 1241). Die Einwirkung von C_2H_2 verläuft unter Bildung von Kaliumacetylen analog wie bei $NaNH_3$ (s. d.). Die Lsg. in flüss. NH_3 gibt mit Se K_2Se, mit Te K_2Te und K_2Te_3, mit S K_2S und K_2S_5 (Hugot, C. r. **129**, 299, 388; Ch. C. **99**, II, 515, 580).

Kaliumamid KNH_2 (vergl. Natriumamid). SO_2 wirkt bei 200° unter Feuererscheinung ein (Schumann, Z. anorg. Ch. **23**, 43).

Kaliumhyponitrit $K_2N_2O_2$ wird nach Divers aus KNO_2 mittelst K-Amalgams erhalten wie das Na-Salz (s. d.).

Kaliumnitrit KNO_2 wird nach Divers in reinem Zustande wie $NaNO_2$ (s. d.) aus KOH oder K_2CO_3 und nitrosen Dämpfen dargestellt. Das Salz ist im festen Zustande und in konz. Lsg. schwach gelb gefärbt (die Färbung ist stärker als bei $NaNO_2$), in $^1/_3$ seines Gewichts Wasser lösl. Die Kryst. sind, entgegen den Angaben von Lang und von Hampe, wasserfrei. Verhält sich gegen K-Amalgam analog wie $NaNO_2$ (s. d.). Das Nitrit des Handels besteht aus etwa 3 Theilen Nitrit und 1 Theil Nitrat (Proc. Ch. Soc. **15**, 122; **16**, 40; Ch. C. **99**, I, 98; **1900**, I, 651). — Ueber die Produkte der elektrolytischen Reduktion siehe Suler (In.-Diss. Berlin 1901; Z. Elektroch. **7**, 831; Ch. C. **1901**, II, 722).

Ueber die Löslichkeit eines Gemisches von KNO_2 und KNO_3 siehe bei Divers (Proc. Ch. Soc. **16**, 40; Ch. C. **1900**, I, 651).

Ein Krystall eines NH_4-Salzes rotirt auf geschmolzenem KNO_2 und verbrennt unter schwacher Detonation (Tommasi, C. r. **128**, 1107; Bl. [3] **21**, 534; Ch. C. **99**, I, 1234).

Kaliumnitrat KNO_3. Eigenschaften. Elektr. Leitfähigkeiten der wässerigen Lsg. von 5—100% Salzgehalt bei T. von 15—370° siehe bei Kramers (Arch. néerland. [2] **1**, 455; Ch. C. **98**, II, 5). Interpolationsformel: $\lambda_C^t = C\,(0{,}1477 + 0{,}0056817\,t - 0{,}000007833\,t^2) \times (0{,}037793 - 0{,}00035707\,C)$, worin λ_C^t die Leitfähigkeit bei der T. t und der Konz. C bedeutet. Bei allen T. steigt λ mit der Konz. bis zu einem Maximum und fällt dann. Das Maximum liegt für die T. 60, 80, 100 und 120° nahezu bei derselben Konz. von 52,92. — Ueber Mischkrystalle mit $NaNO_2$ siehe Hissink (Z. phys. Ch. **32**, 537); mit $TlNO_3$ van Eyk (Z. phys. Ch. **30**, 430). Viele Salpetersorten enthalten eine Beimengung von $KClO_4$ (Hellich, Ch. Z. **18**, 485; Häussermann, ibid. **18**, 1206).

Kaliumimidosulfit $(KSO_2)_2NH$ wird erhalten durch Umsetzung des NH_4-Salzes (s. d.) mit alkohol. KOH in 75%igem Alk. Krystallinisch, llösl. (Divers und Ogawa, Proc. Ch. Soc. **16**, 113; Ch. C. **1900**, II, 10).

$KH_3N_2S_2O_3$. Die freie Säure dieses Salzes — wahrscheinlich $NH_2 . S . NH . SO_3H$ — findet sich unter den Zersetzungsprodukten des

Ammoniumamidosulfits (s. d.) (Divers, Proc. Ch. Soc. **16,** 104; Soc. **77,** 327; Ch. C. **1900,** I, 1259).

Doppelsalze von KNO_2 mit Kaliumhydroximidosulfaten (K-Salzen der Hydroxylamindisulfonsäure $N(OH)(SO_3H)_2$). KNO_2 bildet nach Divers und Haga (Proc. Ch. Soc. **16,** 54, 55; Soc. **77,** 432, 440; Ch. C. **1900,** I, 753) krystallin. Verbindungen mit normalen oder sauren Kaliumhydroximidosulfaten:

1. $KNO_2 . 2K_3NS_2O_7 + 4H_2O$;
2. $KNO_2 . K_2HNS_2O_7$;
3. $7KNO_2 . 2K_5H(NS_2O_7)_2 + 3H_2O$;
4. $3KNO_2 . K_5H(NS_2O_7)_2 + H_2O$;
5. $7KNO_2 . 3K_5H(NS_2O_7)_2$.

Von diesen Salzen sind 4. und 2. identisch mit den früher von Raschig (Bd. II, 1, S. 78) beschriebenen sogenannten **Dihydroxylaminsulfonaten** $KSO_3N(OH)(OK)$ (K-Salz der „sulfazinigen Säure" von Frémy) und $(OH)SO_3K . N . O . N(OK) . SO_3K$ (K-Salz der Sulfazinsäure). — Das **metasulfazinsaure Kalium** von Frémy ist im Wesentlichen 1. Nach diesen Untersuchungen existiren also die Dihydroxylaminsulfonate nicht, ebenso ist die **Sulfazinsäure** zu streichen.

Ueber den Mechanismus der Reaktion zwischen Nitriten und Sulfiten siehe Divers und Haga (Proc. Ch. Soc. **16,** 70; Soc. **77,** 673; Ch. C. **1900,** I, 842). Vergl. auch unter Schwefel-Stickstoffsäuren.

Hydroxamidosulfate (-sulfonate) $NH(OH)SO_3H$. Ueber die Zersetzung mit $CuSO_4$ siehe Divers und Haga (Proc. Ch. Soc. **16,** 147; Soc. **77,** 978; Ch. C. **1900,** II, 365). Vergl. das NH_4-Salz.

Das **K-Salz der Oxysulfazotinsäure** kann nach Hantzsch und Semple (B. **28,** 2745) aufgefasst werden als „stickoxyddisulfosaures Kalium", welches ebenso wie das Stickstoffperoxyd in zwei im Verhältniss der Polymerie zu einander stehenden Modifikationen existirt, nämlich

$$N{<}^{(SO_3K)_2}_{O} \quad \text{und} \quad N_2{<}^{(SO_3K)_4}_{O_2}.$$

Das feste, gelbe Salz entspricht wahrscheinlich der dimolekularen Formel, während die violette Lsg. das monomolekulare Salz enthält.

Das **K-Salz der Trisulfoxyazosäure** ist nach Hantzsch und Semple monomolekular, also: $O{=}N{\equiv}(SO_3K)_3$. Näheres hierüber siehe unter Schwefel-Stickstoffsäuren.

Kaliumnitrososulfat (stickoxydschwefligsaures K.), Nitrosohydroxylaminsulfonat). Während Hantzsch (B. **27,** 3264) die Formel $KO . N . O . N . SO_3K$ vertritt, erklären sich Divers und Haga (B. **28,** 996; Ch. N. **72,** 266; Ch. C. **96,** I, 190; Soc. **67,** 1095, 1098) für die Formel $KON : NO . SO_3K$, nach der die Nitrososulfate als Sulfate des Radikals $M . ON_2$ — erscheinen. Die Existenz zweier Isomeren des Salzes, wie sie Raschig annahm und Hantzsch für möglich hält, wird von Divers und Haga (vergl. auch Luxmoore, Soc. **67,** 1019; Ch. C. **96,** I, 14) geleugnet. Die Reduktion mit Natriumamalgam liefert Hyponitrit, N_2O, Hydrazin, NH_3, N, Sulfit, Sulfat und Amidosulfonat (Duden, B. **27,** 3498; Divers und Haga, Ch. N. **74,** 269; Ch. C. **97,** I, 10).

Kalium und Phosphor.

Phosphorkalium PH_2K. Leitet man Phosphorwasserstoff in Kaliumammonium, das in flüss. NH_3 gelöst ist, so entsteht unter H-Entwickelung eine Flüss., die nach Verdunstung des überschüssigen NH_3 weisse Nadeln von PH_2K abscheidet (Joannis, C. r. **119,** 557; Ch. C. **94,** II, 834).

$KP_5 . 3NH_3$ entsteht nach Hugot (C. r. **121,** 206; Ch. C. **95,** II, 524) durch Einwirkung von metall. K auf rothen P bei Gegenwart von flüss. NH_3. Die so erhaltene Verbindung ist durch KNH_2 verunreinigt, von dem sie nicht getrennt werden kann. (Vergl. NaP_3.) Beim Erh. auf 180° verflüchtigt sich NH_3 und es bleibt KP_5 als rothbraune Masse zurück, die durch feuchte Luft unter Bildung von PH_3 zersetzt wird.

Monokaliumphosphat KH_2PO_4. SG. bei 20° 2,338 ± 0,002, mischt sich mit $NH_4H_2PO_4$ in beschränktem Maasse; die isomorphen Mischungen enthalten im Maximum 5,5 % KH_2PO_4 (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53).

Kaliumphosphorjodat $4K_2O . P_2O_5 . 18J_2O_5 + 5H_2O$ durch Lsg. von KJO_3 in sied. syrupöser Phosphorsäure unter Zusatz von J_2O_5 erhalten (Chrétien, A. ch. [7] **15,** 358; Ch. C. **98,** II, 1194).

Monokaliummonofluorphosphat $KHFlPO_3 + H_2O = P(OH)_3(OK)Fl$ erhalten aus dem Trockenrückstand einer Lsg. von 1 Mol. K_3PO_4 und 1 Mol. KOH in 40%iger HFl beim Konzentriren in mässiger Wärme oder durch Eintragen von 1 Mol. P_2O_5 in eine stark gekühlte Lsg. von 2 Mol. KOH in 40%iger HFl. Farblose, glänzende monokline Tafeln. Beim Schmelzen entweicht Wasser und HFl, es hinterbleibt K-Phosphat; in Wasser zersetzlich (Weinland und Alfa, B. **31,** 123; Z. anorg. Ch. **21,** 43).

Kaliumtellurdiphosphat $1,5K_2O . TeO_3 . P_2O_5$ mit 4,5 und $17,5H_2O$. Drusen oder glänzende Nadeln (Weinland und Prause, Z. anorg. Ch. **28,** 45).

Kaliumsalze der **Trimetaphosphimsäure** und der **Tetrametaphosphimsäure** (Stokes, Am. **18,** 629, 780; Ch. C. **96,** II, 965; **97,** I, 14); vergl. die Na-Salze und die freien Säuren unter Phosphor.

Kaliumtrimetaphosphimat $K_3H_3P_3N_3O_6$. (Nicht analysirt.) Die Lsg., durch Umsetzung des Ba-Salzes mit K_2SO_4 erhalten, hinterlässt nach dem Eindampfen eine glasige Masse. Durch Fällung der Lsg. mit Alk. erhält man undeutliche Kryst.

Kaliumtetrametaphosphimat $K_2H_6P_4N_4O_8$, erhalten durch Lösen der freien Säure in verd. Kalilauge, Zusatz von Essigsäure und Erwärmen. Schweres Krystallpulver. Sehr wlösl. in Wasser. Bei Anwendung eines Ueberschusses von KOH entsteht $K_4H_4P_4N_4O_8$ in grossen, llösl. Tafeln. (Nicht analysirt.) Vergl. das entsprechende Na-Salz.

Kalium und Arsen.

Saures Kaliummetaarsenit $2KH(AsO_2)_2 + H_2O$ erhielt Reichard (B. **27,** 1019) durch Eintragen von As_2O_3 in eine siedende Lsg. von

K_2CO_3. Beim Erkalten scheidet sich die überschüssige As_2O_3 ab und aus dem Filtrat krystallisirt nach dem Ueberschichten mit Alk. das Arsenit aus.

Kaliumorthoarsenit K_3AsO_3 wird erhalten durch längeres Digeriren von fein gepulverter arseniger Säure mit überschüssiger alkohol. Kalilauge in Form von wasserhellen Nadelsternen. Wird an der Luft unter Zersetzung trübe, ist llösl. in Wasser, lösl. in Alkohol; die wässerige Lsg. reagirt alkalisch (Stavenhagen, J. pr. [2] **51,** 1; Ch. C. **95,** I, 676).

Kaliumpyroarsenit $K_4As_2O_5 + 6H_2O$. Durch Wechselzersetzung von $Ba_2As_2O_5 + 4H_2O$ mit K_2SO_4. Weisser amorpher Niederschlag, llösl. in Wasser, weniger lösl. in Alk. (Stavenhagen, J. pr. [2] **51,** 1; Ch. C. **95,** I, 676).

Monokaliumarseniat KH_2AsO_4. Ueber die Löslichkeit der Mischkrystalle mit KH_2PO_4 siehe Muthmann und Kuntze (Z. Kryst. **23,** 368).

Kaliumsulfoxyarseniate (vergl. die Na-Sulfoxyarseniate).

Tert. Kaliummonosulfoxyarseniat $K_3AsO_3S + 2H_2O$ wird aus Kaliumarsenitlsg. und Schwefel in nicht ganz reinem Zustande erhalten (siehe das entsprechende Na-Salz); rein gewinnt man es aus dem primären Kaliumsalz und einem Ueberschusse von KOH in prismatischen, sehr hygroskopischen Krystallen (Weinland und Rumpf, B. **29,** 1008; Z. anorg. Ch. **14,** 42); bildet sich auch wie das Na-Salz bei der Einwirkung von $K_2S_2O_3$ auf K_3AsO_3 (Weinland und Gutmann, Z. anorg. Ch. **17,** 409).

Sek. Kaliummonosulfoxyarseniat $K_2HAsO_3S + 2\frac{1}{2}H_2O$ wird durch Lösen des primären Salzes in etwas mehr als der berechneten Menge KOH erhalten. Farblose, prismatische, sehr hygroskopische Kryst. (Weinland und Rumpf).

Prim. Kaliummonosulfoxyarseniat KH_2AsO_3S. Dem tertiären Salze werden zwei Atome K durch Einwirkung von Salicylsäure entzogen. Das Salicylat wird aus dem Eindampfrückstand mit Alk. extrahirt und das Sulfarseniat aus wässeriger Lsg. mit Alk. gefällt. Kurze Nadeln (Weinland und Rumpf).

Kaliumdisulfoxyarseniat $K_3AsO_2S_2$ wird erhalten, wenn man Kaliumsulfarseniat mit einem Ueberschusse von KOH kocht. Gelbliche hygroskopische Krystalle, die sich in Wasser unter Wärmeabgabe in Kaliumarseniat und Kaliumsulfarseniat zersetzen (Weinland und Rumpf).

Kaliumselenmetaarseniat $KAsSe_3 + 2H_2O$. Durch Kochen von As_2Se_5 (11 g) mit Se (5 g) und KOH (3 g). Nebenprodukte sind $K_6As_2Se_5O_3 + 10H_2O$ und K_2SeO_3. Rothgelbe Prismen (Clever und Muthmann, Z. anorg. Ch. **10,** 117).

Kaliumselenoxyarseniat $K_6As_2Se_5O_3 + 10H_2O$. Durch Eingiessen einer Lsg. von As_2Se_5 in konz. KOH. Orangerothe Kryst., unbeständig, scheiden an der Luft Se ab (Clever und Muthmann).

Kaliumsulfoselenarseniat $K_6As_2Se_5S_3 + 12H_2O$. Durch Einwirkung von K_2S auf As_2Se_5. Nadeln von der Farbe des $K_2Cr_2O_7$. Schmelzen bei Handwärme. Empfindlich gegen Luft und Feuchtigkeit (Clever und Muthmann).

Kalium und Antimon.

Trikaliumantimonit. Eine Lsg., die KOH und Sb_2O_3 in den für das Orthosalz berechneten Mengen enthält, wirkt auf Thiosulfate analog wie die des Trinatriumantimonits (s. d.) (Weinland und Gutmann, Z. anorg. Ch. **17,** 409).

$K_2Sb_{16}O_{25} + 7H_2O$ $= K_2O . 8Sb_2O_3 + 7H_2O$ scheidet sich aus der Mutterlauge von $K_2Sb_6O_{10} = K_2O . 3Sb_2O_3$ nach dem Einleiten von CO_2 in kleinen Kryst. ab (Cormimboeuf, Rev. Ch. anal. appl. **1895,** 53; Ch. C. **95,** I, 946).

Kaliumantimoniate. Delacroix nimmt an, dass das „körnige" und das „gummiartige" Kaliumantimoniat von Frémy basisches Kaliumorthoantimoniat sind (J. Pharm. Ch. [6] **6,** 337, 533; Ch. C. **97,** II, 995; **98,** I, 233).

Kaliumsulfoantimonit K_3SbS_3. Sb_2S_3 wird in einer konz. Lsg. von K_2S im Verhältniss $Sb_2S_3 : 3K_2S$ gelöst und die Lsg. unter Luftabschluss warm konz. Die Kryst. sind zerfliesslich und zersetzen sich an der Luft.

Kaliummetasulfoantimonit $KSbS_2$. Eine Lsg. von Sb_2S_3 und K_2S im Verhältniss $Sb_2S_3 : 2K_2S$ wird in der Kälte im Vakuum verdunstet; es scheiden sich Kryst. von $K_4Sb_2S_5$ aus, welche sich beim Erh. unter Luftabschluss in $KSbS_2$ und K_3SbS_3 zersetzen. Aus der Lsg. scheidet sich zuerst $KSbS_2$ in kleinen rothen Oktaëdern aus. Unlösl. in kaltem Wasser; wird durch heisses Wasser zersetzt (Pouget, C. r. **124,** 1445; Ch. C. **97,** II, 328; A. ch. [7] **18,** 508; Ch. C. **1900,** I, 90).

Selenantimonite. Durch Lösen von Selenantimon Sb_2Se_3 in Kaliumselenid entsteht nach Pouget (l. c.) **K_3Se_3Sb** und **$K_2Sb_4Se_7 + 3H_2O$**; durch kombinirte Einwirkung von Se und Sb auf Kaliumsulfid kann das **Kaliumsulfoselenantimonit** $K_{10}Sb_4S_5Se_6 + 4H_2O$ gewonnen werden.

Kaliumdisulfoxyantimoniat $K_2HSb_2S_2O_2 + 2H_2O$. Durch Kochen von Kaliumorthoantimonit mit Kaliumpolysulfid oder Schwefel, ferner aus Kaliumorthoantimonit und $K_2S_2O_3$ erhalten (Weinland und Gutmann, Z. anorg. Ch. **17,** 409).

Doppelsalze mit Antimonhalogenverbindungen
(vergl. Bd. II, 2, S. 87).

$2KCl . SbCl_3$. Hexagonal und monoklin; die letztere Form entsteht aus der ersteren in Berührung mit der Mutterlauge (Benedict, Proc. Am. Acad. **29** (1894) 212). Bei -10^0 kryst. das Salz mit $2H_2O$. Vergl. Jacquelain (A. ch. **66,** 128); Poggiale (C. r. **20,** 1180).

$3KCl . SbCl_3$ (Poggiale) konnte von Benedict nicht erhalten werden.

$23KCl . 10SbCl_3 . 27H_2O$. Die Formel ist nicht sicher (Herty, Am. **16,** 495; Ch. C. **95,** I, 144).

$2KCl . SbCl_3 . SbOCl$ (Benedict).

$3KCl . SbCl_4$ erhielt Bosek (Ch. N. **71,** 195; Ch. C. **95,** I, 1000) aus Sb, $KClO_3$ und HCl in zitronengelben Kryst.

$2KCl . SbCl_5 . SbCl_4(OH)$ = $SbCl_6K . SbCl_5(OH)K$ aus 1 Mol. $SbCl_5$ und ½ Mol. KCl und Zusatz von verd. HCl erhalten. Grünlichgelbe Kryst. (Weinland und Schlegelmilch, B. **34,** 2633).

$3KBr . SbCl_3 + 1,5H_2O$ oder **$3KCl . SbBr_3 + 1,5H_2O$** (Atkinson, siehe II, 2, S. 87) ist nach Herty (l. c.) ein isomorphes Gemisch von $10SbCl_3 . 23KCl$ und $10SbBr_3 . 23KBr$.

$3KBr . 2SbCl_3 + 2H_2O$ (Atkinson) anstatt $3KCl . 2SbCl_3 + 2H_2O$, wie irrthümlich Bd. II, 2, S. 87 angegeben.

$23KBr . 10SbBr_3 + 27H_2O$ (Herty), siehe das analoge Cl-Salz.

$KJ . SbJ_3$ und **$3KJ . 2SbJ_3 + 3H_2O$**, siehe Nicklès (J. Pharm. [3] **39,** 122; J. B. **1861,** 272); Schäffer (P. A. **109,** 612).

$KFl . SbFl_3$ (Flückiger, P. A. **87,** 259; Fröhlich, B. R. **24,** 170).

$2KFl . SbFl_3$ (Flückiger).

$KFl . 4SbFl_3$ (v. Raad und Hauser, B. R. **23,** 125).

$KCl . SbFl_3$ (de Haën, B. R. **21,** 901).

$K_2SO_4 . SbFl_3$ und **$KHSO_4 . SbFl_3$**. Ausser de Haën und Fröhlich (siehe Bd. II, 2, S. 87) vergl. noch Hasslacher (B. R. **25,** 231) und Mayer (B. R. **27,** 922).

$KFl . SbFl_5$ und **$2KFl . SbFl_5 + 2H_2O$** (Marignac, A. **145,** 243).

Kaliumantimonsulfat $KSb(SO_4)_2$ wird erhalten durch Sättigen einer Lsg. von K_2SO_4 (10 g) in konz. H_2SO_4 (30 g) mit Sb_2O_3 in der Siedehitze. Beim Erkalten scheiden sich flimmernde Blättchen aus. Zersetzt sich mit H_2O unter Abscheidung basischer Antimonsulfate (Gutmann, A. Ph. **236,** 477).

Kalium und Wismuth.

Kaliumbismuthat $KBiO_3$. Deichler (Z. anorg. Ch. **20,** 104) konnte das reine Salz durch Elektrolyse von Wismuthoxyd (1 Thl.), KOH (15 Thle. Kalilauge vom SG. 1,42 bis 1,45) und 1,5 Thln. KCl bei D. 2 bis $3 . 10^{-2}$ Amp.-qcm als dunkelscharlachrothen Beschlag in fast quantitativer Ausbeute erhalten. Das Salz hält hartnäckig etwas Wasser zurück. Durch Auslaugen mit Wasser wird Kali ausgezogen und es tritt Reduktion ein. Beim Erh. auf 300° bleibt ein Rückstand der Zusammensetzung $Bi_2O_3 . K_2O$.

Kalium-Wismuthsulfate. **$K_2SO_4 . (BiOH)SO_4$** fällt aus einer verd. Lsg. des Nitrates mit K_2SO_4 (Heintz, P. A. **63,** 82).

$K_2SO_4 . Bi_2(SO_4)_3$, vergl. Remsen und Brigham (Am. **11,** 470).

$3K_2SO_4 . Bi_2(SO_4)_3$, vergl. Heintz (l. c.) und Behrens (Z. anal. Ch. **30,** 135, 163).

$3K_2S_2O_3 . Bi_2(S_2O_3)_3 + 2H_2O$ = $K_3Bi(S_2O_3)_3 + H_2O$, Carnot (C. r. **83,** 338); Campari (Z. anal. Ch. **23,** 60); Huysse (ibid. **36,** 512; **39,** 9).

Kalium und Kohlenstoff.

Kaliumacetylen (Kaliumkarbidacetylen) C_2HK oder $C_2K_2.C_2H_2$ wird aus metall. K und C_2H_2 oder aus KNH_3 und C_2H_2 erhalten (siehe Natriumacetylen). Kryst. in borsäureähnlichen rhombischen Blättchen. Wird durch Wasser unter Bildung von C_2H_2 zersetzt (Moissan, C. r. **126**, 302; **127**, 94; Ch. C. **98**, I, 494; **99**, I, 174).

Kaliumkarbonat K_2CO_3 zieht an der Luft leicht CO_2 an und geht zum Theil in Dikarbonat über. Die Dampfspannung des Dihydrates $K_2CO_3 + 2H_2O$ beträgt bei 20° ungefähr 1,5 mm, bei 100° konstant 100 mm; die der ges. Lsg. bei 20° 7,3, bei 100° 300 mm (Lescoeur, A. ch. [7] **9**, 537; Ch. C. **97**, I, 84). S. 892° (M. Crae, Wiedem. A. **55**, 95).

Kaliumbikarbonat $KHCO_3$. Die Dampfspannung ist bei 110° nicht konstant, bei 140° beträgt sie konstant 63 mm (Lescoeur). Die Leitfähigkeit wässeriger Lsgn. von $KHCO_3$ siehe Treadwell und Reuter (Z. anorg. Ch. **17**, 192).

Kaliumperkarbonat $K_2C_2O_6$. Darstellung. Das überkohlensaure Kalium entsteht durch Elektrolyse von K_2CO_3 unter Anwendung einer Thonzelle (Kathodenraum) als Diaphragma, eines Platinbleches als Kathode und eines Platindrahtes als Anode. Zur Erzielung guter Resultate ist die Konz. der Anodenflüss. stets nahe dem Sättigungspunkt zu halten (SG. 1,52—1,56), während die Kathodenflüss. etwas weniger konz. sein soll. Die Elektrolyse soll bei —15° beginnen und die T. höchstens auf 0° steigen. Für den Gehalt des entstehenden Produktes an Perkarbonat ist ausserdem eine hohe Stromdichte von grosser Bedeutung.

Eigenschaften. $K_2C_2O_6$ ist ein amorphes, bläulich-weisses Pulver, das an oxydirbare Körper leicht O abgibt, wird jedoch erst bei 200—300° schnell zersetzt. In wässeriger Lsg. zerfällt es in der Kälte sehr langsam, beim Erh. schnell. $K_2C_2O_6 = K_2CO_3 + CO_2 + O$. 100 g $K_2C_2O_6$ liefern etwa 5 L. O. Durch Eintragen in verd. Säure erhält man eine beständige Lsg. von H_2O_2. In trockenem Zustande ist das Salz lange haltbar. — In Alk. ist es sehr wlösl. Jodkaliumstärkelsg., mit festem Perkarbonat versetzt, wird erst auf Zusatz von Säure gebläut, Bläuung tritt indes auch ohne Säure ein, wenn die Lsg. zuvor auf 0° abgekühlt ist. PbS wird zu $PbSO_4$ oxydirt, Indigo wird entfärbt, Wolle, Seide und Baumwolle gebleicht, MnO_2 und PbO_2 werden unter heftiger Reaktion zu $MnCO_3$ und $PbCO_3$ reduzirt, Ag_2O wird zu Ag_2CO_3, mit verd. KOH reagirt $K_2C_2O_6$ unter Bildung von K_2CO_3 und H_2O_2, mit H_2SO_4 unter Bildung von K_2SO_4, CO_2 und H_2O_2.

Aus einem minderwerthigen Perkarbonat wird fast reines erhalten durch Eintragen in konz. KOH und Digeriren bei —5 bis —10°, $KHCO_3$ geht hierbei in Lsg. Das Produkt wird mit absol. Alk. ausgewaschen (Constam und v. Hansen, Z. Elektroch. **3**, 137; v. Hansen ibid. S. 445; Ch. C. **96**, II, 881; **97**, I, 1041). Ueber die Konstitution von $K_2C_2O_6$ siehe Bach (J. russ. phys.-chem. G. **29**, 373; Ch. C. **97**, II, 828).

Durch Einwirkung von H_2O_2 auf K_2CO_3 erhält man ein Perkarbonat — wahrscheinlich $K_2CO_4 + 3H_2O$ — in nicht reinem Zustand (siehe unter Natriumperkarbonat) (Tanatar).

Kaliumcyanid KCN. Technische Darstellung. Der wachsende Konsum von KCN zur Extraktion von Gold ist Veranlassung zu einer grösseren Reihe von Versuchen zur Gewinnung von KCN mit Benutzung des atmosphärischen N oder des NH_3 geworden. Siehe die Zusammenstellung der hierher gehörenden Arbeiten bis zum Jahre 1895 bei N. Caro (Ch. Ind. **1895,** 244, 287). Erwähnt seien einige Verfahren, die die Herstellung von Cyanverbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle erstreben: Bergmann empfiehlt die Einwirkung von NH_3, mit Generatorgasen oder mit Leuchtgas gemischt, auf Holzkohle bei 1000 bis 1100° (Journ. Gasbel. **1896,** 117). Caro und Frank stellen Cyanverbindungen aus den Karbiden durch Einwirkung von N und Wasserdampf oder von NH_3 her (D.R.P. 88363, 92587, 95660); Behringer lässt trockenes NH_3 bei 900° auf die Karbide einwirken. — Leichter scheint die Vereinigung des N mit C zu gelingen, wenn man sich nach Castner des Natriumamids $NaNH_2$ als Zwischenglied bedient. Letzteres wird durch Einwirkung von NH_3-Gas auf Alkalimetall bei 350° erhalten und dann mit erh. Kohle in Reaktion gebracht (D.R.P. 90999). Auf demselben Prinzip beruht das Verfahren der Deutsch. Gold- u. Silber-Scheide-Anst. vorm. Roessler. Hiernach wird zunächst in ein Gemisch von geschm. Alkalicyanid, Alkalimetall und Kohle NH_3 eingeleitet. Es bildet sich Alkaliamid, das sich sofort mit dem Cyanid zu Dialkalicyanamid umsetzt: $NaNH_2 + NaCN = CNNNa_2 + H_2$. Letzteres ist viel beständiger als $NaNH_2$ und wird dann durch die Einwirkung der Kohle bei etwas erhöhter T. quantitativ in Cyanid übergeführt (D.R.P. 124977 und 126241). Weitere Angaben über die Bildung von Alkalicyaniden siehe bei Hood und Salomon (Einwirkung von NH_3 auf Karbonate bei Gegenwart von Zn, Mn oder Pb) (Ch. Soc. Ind. **13,** 1195; D.R.P. 87613), ferner Young (Bildung aus geschmolzenen Karbonaten und Luftstickstoff) (Ch. Soc. Ind. **13,** 1196; Ch. C. **95,** I, 670), schliesslich die Bildung von KCN durch Erh. von Phospham PN_2H mit K_2CO_3 und Kohle (Vidal, D.R.P. 95340; Ch. C. **98,** I, 242).

$KCN . KNO_2 + \frac{1}{2}H_2O$ scheidet sich in doppeltbrechenden kurzen Prismen ab, wenn man eine gemischte Lsg. von KCN und KNO_2 über Schwefelsäure im Vakuum eindunsten lässt. Das Doppelsalz explodirt bei 400—500° sehr heftig; in der Flamme erh. zersetzt es sich nur unter schwacher Detonation. Gegen Stoss, Schlag und den Induktionsfunken ist es unempfindlich (K. A. Hofmann, Z. anorg. Ch. **10,** 259; vergl. auch Angeli, Ch. Z. **21** (1897) 893, und van Geuns, R. **19,** 186; Ch. C. **1900,** II, 847).

Kaliumisocyanat KNCO. Darstellung. Siehe Bell, Ch. N. **32,** 100; Gattermann, B. **23,** 1224; Erdmann, B. **26,** 2442. Kryst. nach Brugnatelli (Z. Kryst. **26,** 628; B. **27,** 837) aus Wasser tetragonal, a : c = 1 : 0,5766. Doppelbrechung sehr energisch und positiv. Isomorph mit Thalliumsulfocyanat.

Kaliumsulfocyanat, Rhodankalium KSCN. Darstellung durch Umsetzung von Kaliumthiosulfat und KCN (Dobbin, Ch. N. **77,** 131).

Vergl. Hirsch (B. **31,** 1257). Giles (Ch. N. **83,** 61; Ch. C. **1901,** I, 563) führt die Blaufärbung, die beim Erh. auf Rothglut eintritt und beim Erkalten wieder verschwindet, auf eine Dissociation des geschm. Salzes zurück. Lösl. in flüss. SO_2; elektrische Leitfähigkeit und MG. in flüss. SO_2 siehe Walden (B. **32,** 2864).

Kalium und Silicium.

Kaliumsilikat. Bezüglich der Hydrolyse von Alkalisilikaten in wässeriger Lsg. ergibt sich aus Leitfähigkeitsbestimmungen und der Feststellung der Gefrierpunktserniedrigung, dass die Spaltung bei den Metasilikaten (R_2SiO_3 und $RHSiO_3$) in einer Lsg. von 1 Grammmol. in 48 L., bei denen der Form $R_2Si_5O_{11}$ in 128 L. nahezu vollständig ist (Kahlenberg und Lincoln, Z. phys. Ch. **2,** 77).

Kalium und Zinn.

Kaliumorthosulfostannat $K_4SnS_4 + 4\,H_2O$ wird analog erhalten wie das Na-Salz (s. d.) (Weinland und Gutmann, Z. anorg. Ch. **17,** 409).

R. J. Meyer.

Natrium.

i. AG. 23,05; d. AG. 22,88.

Bildung. Aus Na_2O_2 durch Reduktion mit Holzkohle, Koks, Graphit oder Calciumkarbid (siehe Bamberger, B. **31,** 451).

Eigenschaften. Das Flammenspektrum enthält ausser der Doppellinie D im ultravioletten Theile eine intensive und eine schwache Linie. Bei Steigerung der T. (Bogenspektrum und Funkenspektrum) wird das Spektrum linienreicher (Eder und Valenta, Akad. Wien. **1894;** Ch. C. **94,** II, 769). Ueber das Spektrum bei starker Intensität des Funkens siehe de Gramont (Bl. [3] **17,** 778; Ch. C. **97,** II, 788).

Natrium wird durch absolut trockenen O nicht angegriffen und kann in O-Atmosphäre dest. werden. Bei der Einwirkung von NO oder NO_2 auf Na entsteht ein Gemisch von Nitrit und Nitrat (Holt und Sims, Ch. N. **69,** 239; Ch. C. **94,** I, 1141).

Natrium und Wasserstoff.

Natriumhydrür NaH bildet sich aus Na und H bei 360°. Durchsichtige, sehr leicht veränderliche Kryst.; SG. 0,92; verbrennt in O bei 230°, zeigt stark reduzirende Eigenschaften (Moissan, C. r. **134,** 71; Ch. C. **1902,** I, 397).

Natrium und Sauerstoff.

Natriumsuboxyd Na_3O soll sich nach de Forcrand als graue Schicht bilden, wenn man Na im CO_2-freien Luftstrome kurze Zeit erhitzt. Mit Wasser entwickelt sich unter heftiger Reaktion H. Bildungswärme: $Na_3 + O = Na_3O$ ..... + 101,76 Cal.

Natriumoxyd Na_2O soll sich nach de Forcrand neben Na_2O_2 bilden, wenn die Einwirkung der Luft auf Na länger andauert. Die Lösungswärme beträgt 63,865 Cal. (vergl. Beketoff, Bd. II, 2, S. 116). Bildungswärme: $Na_2 + O = Na_2O$ ..... 90,985 Cal. (de Forcrand, C. r. **127,** 364, 514; **128,** 1449, 1519; Ch. C. **98,** II, 749, 957; **99,** II, 173, 244).

Natriumhydroxyd NaOH. Ueber die Darstellung von chemisch reinem Aetznatron bei gleichzeitiger Gewinnung von H durch Ueberleiten von Wasserdampf über Na siehe Rosenfeld (J. pr. [2] **48,** 599; Ch. C. **94,** I, 193).

Lösungswärme bei 21,5 ° + 10,305 Cal. Thermische Verhältnisse siehe de Forcrand (C. r. **133,** 223; Ch. C. **1901,** II, 573). Die Normallösung hat nach Loomis bei 18 ° das SG. 1,0418 (auf Wasser von 4 ° bezogen) und die elektrische Leitfähigkeit $K \times 10^7$ bei 18 ° (bezogen auf Quecksilber von 4 °) = 145 (Wiedem. A. **60,** 547). Ueber die Zersetzungsspannungen von geschmolzenem NaOH siehe Sacher, Z. anorg. Ch. **28,** 385).

Natriumsuperoxyd Na_2O_2. Die technische Darstellung geschieht nach Castner, indem met. Natrium auf kleinen Wagen auf einer Unterlage von Aluminium durch eine mittelst Flammengasen auf ungefähr 300 ° erh. eiserne Röhre geführt wird, durch welche ein Strom heisser, von Wasser und Kohlensäure freier Luft dem Wagen entgegenstreicht (Engl. Pat. 20003; Ch. Soc. Ind. **11,** 1005; vergl. auch Prud'homme, Mon. scientif. [4] **6,** II, 869; Ch. C. **1893,** I, 199). — Ueber technische Darstellung siehe auch D.R.P. 95063 von Neuendorf.

Nach de Haën wird ein Gemenge von Natriumnitrat mit Calcium- oder Magnesiumoxyd bis zur Rothglut erh., wodurch eine poröse, Alkalioxyd enthaltende Masse entsteht. Letzteres oxydirt sich beim Ueberleiten von Luft bei 300—500 ° zu Superoxyd (D.R.P. 82982; Ch. C. **95,** II, 1024).

Na_2O_2 ist in reinem Zustande hellgelb; rein weisse Präparate enthalten eine grosse Menge Hydrat oder Karbonat; an der Luft geht es nach längerer Zeit vollständig in Na_2CO_3 über; in feuchter, kohlensäurefreier Luft bildet sich jedoch, ohne dass nennenswerthe Entwickelung von O oder Zerfliessen eintritt, $Na_2O_2 + 8H_2O$ (Jaubert, C. r. **132,** 35, 86; Ch. C. **1901,** I, 294, 361; vergl. de Forcrand, C. r. **132,** 131; Ch. C. **1901,** I, 437). Bildungswärme: $Na_2 + O_2 = Na_2O_2$ . . . . . 119,79 Cal. (de Forcrand, C. r. **127,** 514; Ch. C. **98,** II, 957).

Eine Mischung von Na_2O_2 mit Aluminium explodirt nach einiger Zeit spontan (Rossel und Frank, B. **27,** 55). — Ueber Entzündung und Explodirbarkeit verschiedener Mischungen siehe Dupré (Ch. Soc. Ind. **13,** 198).

Na_2O_2 fällt aus Chromisalzen zuerst Chromhydroxyd und oxydirt dann zu Chromat, Uranylnitrat verwandelt es in Natriumperuranat $Na_4U_2O_8$, Manganosalze scheiden Mangansuperoxydhydrat ab, $KMnO_4$ wird reduzirt, ebenso K_3FeCy_6, Eisensalze geben Eisenhydroxyd. Die Sulfide von As, Sb und Sn werden bei geeigneter Behandlung mit Na_2O_2 in Arseniat, Antimoniat, Stannat übergeführt. Wismuthhydroxyd wird zu Wismuthsäure oxydirt. Jod wirkt beim Erh. unter Bildung des sauren Perjodates $Na_2H_3J_6O_6$ ein (Kassner, Arch. Pharm. **232,** 226; Ch. C. **1894,** I, 1162; Poleck, B. **27,** 1051; Hoehnel, A. P. **232,** 222).

Bei der Behandlung von Na_2O_2 mit abs. Alk. entsteht ein sandiges Pulver, welches schon bei 0 ° O abgibt. Dasselbe ist identisch mit dem in dem Einwirkungsprodukt alkohol. Mineralsäuren auf Na_2O_2 angenommenen **Natrylhydroxyd** NaO(OH) (Bd. II, 2, S. 121) und bildet

sich nach der Gleichung: $Na_2O_2 + C_2H_5OH = C_2H_5ONa + HNaO_2$. Wird durch HCl in NaCl und Na_2O_2 zersetzt (Tafel, B. **27,** 2297).

Na_2O_2 wird durch Holzkohle, Koks oder Graphit bei 300—400° unter heftiger Reaktion zu met. Na reduzirt; unter Anwendung von CaC_2 als Reduktionsmittel verläuft die Reduktion explosionsartig (Bamberger, B. **31,** 451).

$Na_2O_2 + 8H_2O$. Wässerige, nicht zu verd. Lsgn. von Na_2O_2 scheiden beim Zusatz von Alk. Krystalle ab, die wahrscheinlich $Na_2O_2 . 8H_2O$ (Harcourt, II, 2, S. 121) sind.

Dieses Hydrat wird am besten durch Mischen von 1 Thl. Na_2O_2 mit 4 Thln. Wasser bei 0° hergestellt; es scheidet sich beim Abkühlen in Form borsäureähnlicher Krystalle ab; man kann es zur Darstellung von H_2O_2 benutzen, indem man es in der berechneten Menge HCl löst (de Forcrand, C. r. **129,** 1246; Ch. C. **1900,** I, 277; Jaubert, C. r. **132,** 86; Ch. C. **1901,** I, 361).

Das Hydrat ist bei niedriger T. sehr beständig, bei 30—40° verliert es O, bei 100° ist es völlig zersetzt (Jaubert).

Ueber die Einwirkung von H_2O_2 auf Alkalihydroxyde siehe Calvert (Z. phys. Ch. **38,** 513).

Verwendung. Na_2O_2 wird zur Herstellung von keimfreiem Trinkwasser (Blatz, Apoth. Ztg. **13,** 728; Ch. C. **1898,** II, 1028), zur Reinigung verbrauchter Luft in abgeschlossenen Räumen (Desgrez und Balthazard, C. r. **131,** 429; Ch. C. **1900,** II, 685) und zur Reinigung von Brunnen, welche CO_2 enthalten, empfohlen (Derennes, C. r. **131,** 456; Ch. C. **1900,** II, 774).

Natrium und Chlor.

Natriumchlorid NaCl. Ueber den Einfluss des Lösungsmittels sowie fremder Salze auf die Krystallausbildung siehe Orlow (Z. Kryst. **24,** 515; Ch. C. **95,** II, 977). — SG. bei 20° 2,174 ± 0,003 (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53). Löslichkeit in Essigäther (Linebarger, Am. **16,** 214; Ch. C. **94,** I, 857), Löslichkeit in NaOH (Winteler, Z. Elektroch. **7,** 360). Absorption von Wasserdampf durch NaCl (Busnikoff, J. russ. phys.-chem. Ges. **30,** 418; Ch. C. **98,** II, 745).

NaCl gibt keine Mischkrystalle mit NH_4Cl, KCl und LiCl (Krickmeyer). S. 813° (Mc Crae, Wiedem. A. **55,** 95).

NaCl nimmt, wie auch die anderen Alkalihaloide, unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen charakteristische Färbungen an. Nach Goldstein (Wiedem. A. **54,** 371) entstehen so polymorphe Modifikationen der Haloide, während Wiedemann und Schmidt (ibid. **54,** 622; **64,** 78) eine Reduktion zu Subhaloiden, Elster und Geitel (ibid. **59,** 487) eine feste Lsg. von reduzirtem Alkalimetall in überschüssigem Salz annehmen. Giesel (B. **30,** 156) ist es gelungen dieselben Färbungen, wie sie die Kathodenstrahlen hervorbringen, nur noch intensiver, durch Erh. der wasserfreien Salze im K- oder Na-Dampfe auf Rothglut zu erzielen. Die Art der Färbung ist nur von dem Salze, nicht von dem Metalldampfe abhängig; sie ist gegen Luft und Wasser beständig, doch sind die Lsgn. gefärbter Kryst. farblos. Bestimmten T. entsprechen bestimmte Färbungen, welche jedoch bei genügend hoher T. wieder

verschwinden. So zeigt z. B. NaCl mit steigender T. folgende Farbentöne: Gelb, rosa, blauviolett, cyanblau, gelb, farblos. — Das natürliche blaue Steinsalz und das künstlich gefärbte verhalten sich, bis auf eine rothe Fluorescenz, die das letztere zeigt, völlig gleich. Vergl. hierzu Kreutz (B. **30,** 403). Abegg (Z. Elektroch. **4,** 18) zeigt im Gegensatz hierzu, dass die durch Kathodenstrahlen gefärbten Salze keinerlei Reduktionswirkung zeigen und keine alkalische Lsg. geben, so dass die Färbung nicht auf einer Reduktion beruhen kann.

Natriumhypochlorit NaClO. Lsgn. von NaOH, die höchstens 7 % NaOH enthalten, ergeben beim Einleiten von Chlor zwischen 25 und 33° fast quantitativ Hypochlorit nach der Gleichung $2 NaOH + Cl_2 = NaOCl + NaCl + H_2O$; auch bei konzentrirteren Lsgn. wird nur wenig Chlorat gebildet. Beim Aufbewahren der Lsg. im geschlossenen Rohr tritt Zersetzung in Chlorat, Chlorid und Sauerstoff ein, und zwar steigert sich der Grad der Zersetzung mit der Brechbarkeit der die Lsg. belichtenden Strahlen.

Bei 100° nimmt der Grad der Zersetzung in O und Chlorat mit der Konz. der Hypochloritlsg. ab bis zu einem Gehalt derselben von ca. 1,6 %, um dann wieder zuzunehmen (Bhaduri, Z. anorg. Ch. **13,** 385). — Sehr hoch konz. Hypochloritlsgn. erhält man nach Muspratt und Smith (Soc. Ch. Ind. **17,** 1096; **18,** 210; Ch. C. **99,** I, 405, 1061) durch Einleiten von Cl in so konz. NaOH-Lauge, dass das gebildete NaCl sich fortdauernd abscheidet. Die T. darf nicht über 27° steigen. Unter bestimmten Bedingungen erhält man Kryst. von Hypochlorit, deren Zusammensetzung ungefähr der Formel $NaClO + 6 H_2O$ entspricht (39,9 % NaOCl, 0,4 % $NaClO_3$, 3,8 % NaCl, 1,2 % NaOH und 54,7 % H_2O).

Vergl. hierzu auch „Kaliumhypochlorit“ über die Einwirkung von Cl auf Alkalihydratlsgn. und Thomsen (J. pr. [2] **59,** 244).

Elektrolytische Darstellung. Ueber theoretische Gesichtspunkte für die Herstellung von Bleichlaugen durch Elektrolyse von NaCl-Lsgn. siehe unter „Kaliumhypochlorit“ und unter „Elektrolyse von Alkalichloridlösungen“. Hermite hat zuerst die Elektrolyse von Chlornatriumlsgn. und von Meerwasser zur Herstellung von desinfizirenden und desodorirenden Spülflüss. für die Kanalisationsanlagen empfohlen und hierfür sowohl wie für die Gewinnung von Bleichlaugen besondere Apparate angegeben (D.R.P. 30790, 32103, 35549, (39390), 42217, 42455, 49851, 70275; Details siehe auch Z. Elektroch. **2,** 68, 88, 107, 289). Doch scheinen alle diese Vorschläge sich praktisch nicht bewährt zu haben. Von anderen Verfahren sei erwähnt das von Kellner angegebene in seiner neueren Ausbildung (Elektrochem. Z. **1897,** 60 ff.). Bei diesem ist der Elektrolysirtrog (aus Steingut) durch parallel angeordnete Glasplatten in fingerbreite Kammern getheilt. Die Platten sind auf beiden Seiten mit einer Art Platingaze (aus 0,1 mm dicken Platindrähten) belegt, so zwar, dass beide Seiten leitend mit einander verbunden sind. Es entstehen so „Mittelleiter“ aus Platin, die wie eine massive Platinplatte wirken. Die Stromzuführung wird durch zwei an den Enden des Troges eingesetzte Platiniridiumbleche bewirkt. Diese Anordnung gestattet — da die Reduktion des Hypochlorits durch hohe kathodische Stromdichte sehr zurückgedrängt wird —

konzentrirtere NaCl-Lsgn. mit gutem Nutzeffekt auf Bleichlaugen zu verarbeiten. Dem Kellner'schen Apparat ähnelt konstruktiv der von Knöfler und Gebauer angegebene; er arbeitet aber mit geringer Stromdichte und liefert daher niedriggrädige Bleichlaugen (D.R.P. 80617).

Natriumchlorat. Ueber die technische Darstellung aus NaOH und Cl bei gleichzeitiger Gewinnung von NaCl siehe Hargreaves und Bird (Ch. Soc. Ind. **15,** 113; Ch. C. **96,** I, 1147); ähnlich Best und Brock (ibid. **14,** 865; Ch. C. **96,** I, 231). — Eigenschaften. Neben der regulär-tetartoëdrischen Form beobachtete Mallard (Bl. Soc. Min. **7** (1884) 349) noch eine hexagonal-rhomboëdrische. Während Wyrouboff die Existenz der letzteren bestreitet, bestätigt sie Retgers (Z. Kryst. **23,** 266); die hexagonale Form ist labil und wandelt sich schnell in die reguläre um. Eine Mischbarkeit von $NaClO_3$ mit $KClO_3$ ist kaum vorhanden. S. 248°. — Löslichkeit in NaCl siehe Winteler (Z. Elektroch. **7,** 360). Vergl. auch unter „Kaliumchlorat", „Kaliumhydroxyd" und „Kaliumhypochlorit".

Natriumkaliumchlorat. $NaClO_3$ und $KClO_3$ geben beim Zusammenschmelzen in molekularen Mengen eine krystallinische Masse, die sich nach ihrem S. 231° ($KClO_3$ = 359°, $NaClO_3$ = 248°) als Doppelsalz charakterisirt (Retgers, Z. Kryst. **24,** 127).

Natrium und Brom.

Natriumbromid NaBr. Darstellung vergl. KBr (Knobloch).

Eigenschaften. S. 761° (Mc Crae, Wiedem. A. **55,** 95). SG. bei 20° 2,176 + 0,003. Gibt mit KBr keine Mischkrystalle (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53).

Natrium und Jod.

Natriumjodid NaJ. S. 695° (Mc Crae, Wiedem. A. **55,** 95); lösl. mit gelber Farbe in flüss. SO_2. Leitfähigkeit und Gefrierpunkt dieser Lsg. (Walden, B. **32,** 2862).

Natriumfluoroxyjodat $NaJO_2Fl_2$ wird erhalten aus $NaJO_3$ und HFl in wässeriger Lsg., bildet dünne, sechsseitige Tafeln (vergl. das K-Salz) (Weinland und Lauenstein, B. **30,** 866; Z. anorg. Ch. **20,** 30).

Natriumperjodate. Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen von Ostwald (J. prakt. Ch. **32,** 300) und von Walden (J. phys. Ch. **1,** 63) ergibt sich, dass $NaJO_4$ als das Salz einer einbasischen Metaüberjodsäure HJO_4 anzusehen ist, während die mehrbasischen Salze mit starken Basen in wässeriger Lsg. unbeständig sind und sich wie basische Salze verhalten. Vergl. auch Rosenheim und Liebknecht (A. **308,** 40) und unter Ueberjodsäure sowie unter Silberperjodat.

$NaJO_4$. Bei der Einwirkung auf NaJ in der Kälte vollzieht sich die Reaktion: 1. $3\,NaJO_4 + 2\,NaJ + 3\,H_2O = NaJO_3 + 2\,Na_2H_3JO_6 + J_2$. Bei längerer Einwirkung findet die sekundäre Reaktion:

$$2.\quad 2\,Na_2H_3JO_6 + J_2 = 3\,NaJO_3 + NaJ + 3\,H_2O$$

statt (Péchard, C. r. **130,** 1705; Ch. C. **1900,** II, 159).

Natrium und Schwefel.

Ueber die Konstitution von Natriumsulfid und der Polysulfide siehe Blanksma (R. **20,** 146; Ch. C. **1901,** I, 1366).

Natriummonosulfid Na_2S. Bildung durch Einwirkung von S auf in flüss. NH_3 gel. Na (Natriumammonium), wenn das Na im Ueberschusse ist; ist der S im Ueberschusse, so bildet sich Na_2S_5 (Hugot, C. r. **129,** 388; Ch. C. **99,** II, 580).

Eigenschaften. Na_2S wird, ebenso wie NaSH, bei der Elektrolyse mit Platinelektroden zu Na_2SO_4 oxydirt. Als Zwischenprodukte treten $Na_2S_2O_3$ und NaOH auf (Durkee, Am. **18,** 525; Ch. C. **96,** II, 337). Dagegen verläuft die Elektrolyse nach Scheurer-Kestner (Bl. [3] **17,** 99; Ch. C. **97,** I, 357) ohne intermediäre Bildung von Hyposulfit: $Na_2S + 4O = Na_2SO_4$.

Natriumsulfhydrat NaSH (vergl. Na_2S) ist nach Walker (Z. phys. Ch. **32,** 137) in $^1/_{10}$-norm. Lsg. bei 25^0 zu 0,14% hydrolytisch dissociirt. — **NaSH + $3H_2O$** siehe Bloxam (Proc. Ch. Soc. **15,** 146; Soc. **77,** 753; Ch. C. **99,** II, 173).

Na_2S_3 entsteht bei der Einwirkung von S auf Na in siedendem Toluol (Locke und Anstell, Am. **20,** 592).

Na_2S_5 siehe Hugot unter Na_2S.

$Na_4S_9 + 14H_2O$ (Bloxam l. c.).

Natriumthioselenid $Na_2SSe_2 + 5H_2O$. Darstellung. 10 g durch Vakuumdest. gereinigtes, zerriebenes Selen werden mit einer frisch dargestellten 25%igen NaSH-Lsg. unter Einleiten von H bis zur Lsg. gekocht. Die Lsg. wird nach zweistündigem Stehen mit absol. Alk. versetzt und auf -8^0 abgekühlt.

Dunkelrothe, sehr zerbrechliche und hygroskopische Kryst. (Messinger, B. **30,** 805).

Natriumhydrosulfit $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$ (Natriumhyposulfit siehe Bd. II, 2, S. 151). Ueber die älteren Arbeiten von Schönbein siehe bei Schär (B. **27,** 2714).

Grossmann sucht die Formel $NaHSO_2$ resp. Na_2SO_2 (Schützenberger) zu vertheidigen (Ch. Soc. Ind. **17,** 1109; **18,** 451, 453; Ch. C. **99,** I, 507; **99,** II, 237). Nachdem aber von Nabl (M. **20,** 679) das Zn-Salz und von Bernthsen das Na-Salz in fester, kryst. Form rein dargestellt wurde, steht die Formel von Bernthsen $Na_2S_2O_4$ ausser Zweifel.

Darstellung. $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$ wird nach Bernthsen und Bazlen in guter Ausbeute durch Eintragen von Zinkstaub in eine schwefligsaure Lsg. von $NaHSO_3$ dargestellt:

$$2NaHSO_3 + SO_2 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + H_2O.$$

Nach beendeter Reduktion wird Kalkmilch zugefügt, um Zn und SO_2 zu fällen, und die nicht zu verd. Flüss. mit NaCl ausgesalzt. Die unter Luftabschluss filtrirte Lsg. scheidet dann glasglänzende, bis $1^1/_2$ cm grosse Prismen von $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$ ab. Das trockene Salz verwittert

und oxydirt sich an der Luft nur langsam; bei beginnender Rothglut schmilzt es und brennt mit blauer Flamme unter Entwickelung von SO_2. Bei der Oxydation geht es in Natriumpyrosulfit $Na_2S_2O_5$ über (B. **33**, 126; D.R.P. 112483 der Bad. Anilin- u. Soda-Fabr.).

Grossmann nimmt die Reduktion des Sulfits mit Zink und H_2SO_4 (10%ig) vor, so dass Metall und Säure allmählich zugegeben werden (Ch. Soc. Ind. **13**, 1196; Ch. C. **95**, I, 671).

Ueber die Bildung von $Na_2S_2O_4$ aus $NaHSO_3$ mittelst Elektrolyse vergl. Ekker (R. **14**, 57; Ch. C. **95**, II, 283).

Natriumsulfit. Technische Darstellung. Aus NaCl durch Umsetzung mit neutralem Ammoniumsulfit und Fällung durch Einleiten von NH_3 im Ueberschusse bei ca. 15° und unter Druck (Dresel und Lemshoff, D.R.P. 80185; Ch. C. **95**, I, 1128).

$NaKSO_3 + 2H_2O$ (Bd. II, 2, S. 152). Die angebliche Verschiedenheit dieses Doppelsalzes — je nachdem es aus $KHSO_3$ und Na_2CO_3 oder aus $NaHSO_3$ und K_2CO_3 dargestellt wurde —, die sich in der Bildung zweier isomerer Aethylsulfite äussern soll, konnte Fraps (Am. **23**, 202; Ch. C. **1900**, I, 946) nicht konstatiren.

Natriumpyrosulfit $Na_2S_2O_5 + 7H_2O$ kryst. aus einer Lsg. von $NaHSO_3$ (SG. 1,290) bei starker Kälte. In der Wärme zerfliessen die Kryst. zu einer Flüss., in der das wasserfreie Pyrosulfit in perlmutterglänzenden Kryst. suspendirt ist (Evans und Desh, Ch. N. **71**, 248; Ch. C. **95**, II, 12).

Natriumsulfat $Na_2SO_4 + 10H_2O$. Vorkommen. Bemerkenswerth ist das Vorkommen in den sogenannten „Sodaseen" in Wyoming, deren Fläche mit einer dünnen Kruste von verwittertem Na_2SO_4 bedeckt ist. Das Salz stammt wahrscheinlich von der Verwitterung pyrithaltiger Gesteine der Rocky Mountains (Pemperton und Tucker, Proc. Chem. Sect. Franklin Inst. **1893**, Jan.; Ch. C. **93**, I, 626; Attfield, Ch. Soc. Ind. **14**, 3; Ch. C. **95**, I, 659).

Eigenschaften. Der Umwandlungspunkt für den Uebergang in das Anhydrid liegt bei 32,484° (Richards, Z. phys. Ch. **26**, 690). Auch im sogenannten metastabilen Gebiete kann spontane Kryst. — ohne Zufuhr von Krystallkeimen — erfolgen; es gibt also für das Dekahydrat keine bestimmte Grenze zwischen dem labilen und dem metastabilen Gebiete (Coppet, Bl. [3] **25**, 388; Ch. C. **1901**, I, 1139). Molekulardepression des geschmolzenen Glaubersalzes bei Zusatz von Nichtelektrolyten und von Na-Salzen 32,6. Die Löslichkeit des Glaubersalzes wird durch Zusatz von Harnstoff erhöht, die des wasserfreien Na_2SO_4 wird erniedrigt (Loewenherz, Z. phys. Ch. **18**, 70).

Ueber die Einwirkung gasförmiger HCl auf Na_2SO_4 siehe Colson (C. r. **123**, 285; Ch. C. **97**, I, 277).

$Na_2SO_4 + 7H_2O$. Ueber die Umwandlung in das Dekahydrat und in das Anhydrid siehe de Coppet (Bl. Soc. Vaud. **37**, 455; Ch. C. **1902**, I, 397).

Na_2SO_4 (wasserfrei). S. 883,2° (Heycock und Neville, Soc. **67**, 160); 883° (Mc Crae, Wiedem. A. **55**, 95). — Nach Wyrouboff (Bl. Soc. Min. **13**, 277; Bl. [3] **25**, 109) kryst. Na_2SO_4 in vier

verschiedenen Formen. Die beständigste, der natürliche Thenardit, kryst. oberhalb 33°, die β-Form, wahrscheinlich monoklin, entsteht durch Erh. des Thenardits auf 180°, oder wenn man die γ-Form kurze Zeit in Berührung mit Wasser lässt. Letztere, rhombisch, bildet sich aus dem geschmolzenen Sulfat beim Erkalten. Die Doppelbrechung ist sehr gering. Die δ-Form kryst. hexagonal und ist nur oberhalb 500° beständig. Sehr bemerkenswerth ist es, dass eine Lsg. der Thenarditform bei 25° durch Alk. als Dekahydrat gefällt wird, während die Lsg. der γ-Form unter gleichen Bedingungen Thenardit auskrystallisiren lässt.

$NaH_3(SO_4)_2$ $= Na_2SO_4 + 3H_2SO_4$ bleibt nach Volney (J. Am. Soc. **23,** 489; Ch. C. **1901,** II, 617) bei der Dest. von $NaNO_3$ mit H_2SO_4 unter 100° als dickes Oel im Rückstand. Erstarrt zu Kryst. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn H_2SO_4 auf NaCl bei gewöhnlicher T. einwirkt (Volney, J. Am. Soc. **23,** 820; Ch. C. **1902,** I, 13).

Natriumthiosulfat (Natriumhyposulfit) $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$. Eigenschaften. Das Hydrat zerfällt beim Schmelzen in seine Komponenten $Na_2S_2O_3$ und H_2O (Küster und Thiel, Z. anorg. Ch. **21,** 401).

Ueber die Löslichkeit von überschmolzenem und festem Salz in Alk. siehe Bruner (C. r. **121,** 59; Ch. C. **95,** II, 344) und Parmentier (C. r. **122,** 135; Ch. C. **96,** I, 536). — Die Kontraktion beim Lösen des Salzes in Wasser erreicht bei zunehmender Konz. ihren Maximalwerth bei 40% und nimmt dann ab, um bei einer Konz. von 78% in Dilatation überzugehen. Lsgn. von 51% sind ges. (H. Schiff und Monsacchi, Z. phys. Ch. **21,** 277; Ch. C. **97,** I, 7).

Die Dissociationsspannung beträgt bei 20° 4 mm, bei 40° 8,1 mm, die Spannung der ges. Lsg. bei 20° 12 mm, bei 40° 33,2 mm (Lescoeur, A. ch. [7] **9,** 537; Ch. C. **97,** I, 84).

v. Oettingen zeigte, dass beim Zusatz von Säure zu einer Lsg. von $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ die Zeit, nach der die Trübung durch ausgeschiedenen S eintritt, allein abhängig ist von der Konz. der Wasserstoffionen der zugesetzten Säure, unabhängig von der Natur der Anionen (Z. phys. Ch. **33,** 1). Vergl. hierzu Landolt (B. **16,** 2958) und Vaubel (J. pr. [2] **62,** 141). — Nach Aarland (Phot. Arch. **38,** 17; Ch. C. **97,** I, 677) findet bei Gegenwart von viel SO_2 selbst beim Kochen keine Zersetzung des Thiosulfats durch Säuren statt. — Bei der Einwirkung von $KMnO_4$ in der Kälte entsteht ein Niederschlag von Manganit, während das Filtrat in jedem Stadium der Reaktion ausser Sulfat auch Tetrathionat enthält (Dobbin, Ch. Soc. Ind. **20,** 212; Ch. C. **1901,** I, 1114). — H_2O_2 reagirt, wenn man das entstehende Alkali sofort neutralisirt, nach:

$$2Na_2S_2O_3 + H_2O_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaOH$$

(Nabl, B. **33,** 3554).

Natriumpersulfat $Na_2S_2O_8$. Ueber die elektrolytische Darstellung aus Na_2SO_4 und H_2SO_4 siehe Loewenherz (D.R.P. 81404; Ch. C. **95,** II, 552).

Natrium und Stickstoff.

In N-Atmosphäre nimmt Na bei der Glimmentladung N auf. Es bildet sich dabei auf der Glaswand der Röhre ein braunrother Beschlag einer Natrium-Stickstoff-Verbindung (Zehnder, Wiedem. A. **52,** 56).

Natriumammonium $NaNH_3$ wird bei -20^0 unter Abgabe von NH_3 zersetzt (Moissan, C. r. **127,** 685; Ch. C. **98,** II, 1241). — Durch Einwirkung von Acetylen entsteht Natriumacetylen und Aethylen:

$$3C_2H_2 + 2NaNH_3 = 2C_2HNa + 2NH_3 + C_2H_4$$

(Moissan, C. r. **127,** 911; Ch. C. **99,** I, 174). — In der Lsg. mit flüss. NH_3 entsteht mit rothem P $Na_3P_2H_3$ (s. d.) (Hugot, C. r. **126,** 1719; Ch. C. **98,** II, 257), mit Se Na_2Se (Hugot, C. r. **129,** 299; Ch. C. **99,** II, 515), mit Te Na_2Te und Na_2Te_3, mit S Na_2S und Na_2S_5 (Hugot, C. r. **129,** 388; Ch. C. **99,** II, 580).

Natriumamid $NaNH_2$. Darstellung aus geschmolzenem Na und NH_3 siehe D.R.P. 117623 der Deutsch. Gold- und Silber-Scheideanst. vorm. Roessler (Ch. C. **1901,** I, 347). — Ueber organische Derivate desselben: Titherley (Proc. Chem. Soc. **1896/7,** Nr. 175, 45; Soc. **71,** 460; Ch. C. **97,** I, 636, 1157). — Ueber die Bildung von Cyanverbindungen aus $NaNH_2$ siehe unter KCN. $NaNH_2$ löst sich in Wasser unter Entwickelung von + 31,04 Cal. Bildungswärme: NH_3 (gasf.) + Na = H + $NaNH_2$ (fest) . . . . . + 20,84 Cal.; NH_3 (fl.) + Na = H + $NaNH_2$ . . . . . + 16,44 Cal. (de Forcrand, C. r. **121,** 66; Ch. C. **95,** II, 347).

Natriumhyponitrit $Na_2N_2O_2 + 5H_2O$ erhielt Divers durch Reduktion von $NaNO_2$ in konz. Lsg. mittelst Natriumamalgams. Die Lsg. wird mit Alk. gefällt. Kleine krystallin. Körner, die im Exsiccator ihr Wasser verlieren, an der Luft verwittern und N_2O entwickeln (Proc. Ch. Soc. **1898/9,** Nr. 199, 223; Soc. **75,** 87, 95; Ch. C. **99,** I, 99, 820).

Ueber die Darstellung von Hyponitrit aus Nitrit über das Oxyamidosulfonat siehe Divers und Haga (Proc. Soc. **1898/9,** Nr. 199, 220; Ch. C. **99,** I, 98).

Saures Natriumhyponitrit $NaHN_2O_2$ erhielten Hantzsch und Kaufmann durch Neutralisation der freien Säure mit NaOH bei Anwendung von Phenolphtalein als Indikator (A. **292,** 317).

Natriumnitrit $NaNO_2$ stellte Divers absolut rein dar durch Einleiten nitroser Dämpfe, die einen kleinen Ueberschuss an NO enthielten, in eine konz. Lsg. von reinem NaOH oder Na_2CO_3 unter Luftabschluss. In festem Zustande und in konz. Lsg. schwach gelb. S. 213^0. Bei 15^0 lösen 6 Theile Wasser 5 Theile $NaNO_2$ (Proc. Ch. Soc. **1898/9,** Nr. 199, 222; Soc. **75,** 87; Ch. C. **99,** I, 98).

Durch Na-Amalgam wird $NaNO_2$ zu N_2O, N, NH_2OH, NH_3, $Na_2N_2O_2$ und NaOH reduzirt; die Ausbeute an diesen Produkten hängt in hohem Maasse von der Konz. der Lsg. und der T. ab (Divers) (siehe Natriumhyponitrit).

Boguski (J. russ. phys.-chem. Ges. **31,** 543; Ch. C. **99,** II, 470) führt die Gelbfärbung von Natriumnitritlsgn. auf eine Verunreinigung

zurück, die jedoch nicht entfernt werden kann (vergl. hierzu die Angaben unter KNO_2); das SG. der Lsgn. ist ihrer Konz. annähernd proportional. Der Brechungskoeffizient lässt sich in seiner Abhängigkeit von der Konz. durch die Formel: $n_D^{20} = 1{,}33336 + 0{,}0011559\ P$ ausdrücken (P = Prozentgehalt). — Leitfähigkeit $\mu_\infty = 115{,}5$ (Schümann, B. **33,** 527).

Eine Lsg. von 0,02 g β-Naphtol in 1 ccm H_2SO_4 gibt mit $NaNO_2$ eine intensive Rothfärbung (Pinerna, Ch. N. **75,** 61; Ch. C. B. **97,** I, 488).

Natriumnitrat $NaNO_3$. Ueber die Morphologie des Natronsalpeters siehe Wulff (Berlin. Akad. **1895,** 349, 715; **1896,** 69, 135, 369; Ch. C. **95,** II, 456; **96,** I, 1173; **97,** I, 72).

$NaNO_3$ gibt keine Mischkrystalle mit $LiNO_3$ (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53). — Aus geschmolzenen Gemischen von KNO_3 und $NaNO_3$ bilden sich Mischkrystalle. Die Mischbarkeit ist eine begrenzte (Hissink, Z. phys. Ch. **32,** 537). — $NaNO_3$ ist lösl. in flüss. NH_3; molekulare Siedepunktserhöhung siehe Franklin und Kraus (Am. **20,** 836; Ch. C. **99,** I, 331).

Natriumnitrososulfat $Na . ON : NO . SO_3Na$, stickoxydschwefligsaures Na, Nitrosohydroxylaminsulfonat. Kryst. nach Divers und Haga (Soc. **67,** 1095, 1098; Ch. N. **72,** 266; Ch. C. **96,** I, 190; vergl. auch das K-Salz) aus der Lsg., die durch Einwirkung von NO auf Na_2SO_3-Lsg. erhalten wird, nach dem Ausfrieren des Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum. Zersetzt sich an feuchter Luft unter Erwärmung und Entwickelung von NO und N_2O. Beim Kochen der mit NaOH versetzten Lsg. tritt Zerfall in NO und Na_2SO_3 ein.

Vergl. auch unter Schwefelstickstoffsäuren.

Natriumamidosulfonat $NaSO_3 . NH_2$. Bildung aus Nitrososulfat durch Reduktion mit Natriumamalgam. Siehe unter „Kaliumnitrososulfat".

Natriumnitrilosulfat $N(SO_3Na)_3 + 5H_2O$ entsteht beim Einleiten von SO_2 in eine konz. Lsg. von 2 Mol. $NaNO_2$ und 3 Mol. Na_2CO_3. Glänzende, kurze Prismen. Sehr unbeständig (Divers und Haga, Proc. Ch. Soc. **17,** 164; Ch. C. **1901,** II, 389).

Natrium und Phosphor.

Phosphornatrium NaP_3 und $NaP_3 . 3NH_3$. Letzteres wird analog wie die K-Verbindung (s. d.) erhalten; kann von beigemengtem Natriumamid befreit werden, da dieses im Gegensatz zum Kaliumamid in flüss. NH_3 unlösl. ist. Durch Abspaltung von NH_3 bei 180° wird aus $NaP_3 . 3NH_3$ NaP_3 erhalten. Wird durch feuchte Luft unter Bildung von PH_3 zersetzt (Hugot, C. r. **121,** 206; Ch. C. **95,** II, 524).

$NaPH_2$. Einwirkung von PH_3 auf eine Lsg. von Natriumammonium in flüss. NH_3 ergibt eine das Licht stark brechende Flüss., die nach Verdunstung des überschüssigen NH_3 weisse Nadeln von $NaPH_2$ abscheidet (Joannis, C. r. **119,** 557; Ch. C. **94,** II, 834).

$Na_3P_2H_3$ erhielt Hugot (C. r. **126,** 1719; Ch. C. **98,** II, 257) bei der Einwirkung von rothem Phosphor auf eine Lsg. von Na in flüss.

NH_3; $6 NH_3Na + 2 P = Na_3P_2H_3 + 3 NH_2Na + 3 NH_3$. Gelbe Kryst. Entwickeln beim Erh. im Vakuum bei 100° PH_3 und H. Säuren wirken unter Bildung von NaCl und PH_3, Wasser unter Bildung von NaOH und PH_3 ein.

Mononatriumorthophosphat $NaH_2PO_4 + H_2O$ geht bei 210° in $Na_2H_2P_2O_7$ über, oberhalb 240° bildet sich unlösl. Monometaphosphat neben lösl. Trimetaphosphat (v. Knorre, Z. anorg. Ch. **24**, 369).

Dinatriumpyrophosphat $Na_2H_2P_2O_7 + 6 H_2O$. Darstellung vergl. auch v. Knorre (Z. angew. Ch. **1892**, 639). Die von Fleitmann und Henneberg (vergl. Bd. II, 2, S. 181) behauptete Bildung von saurem Tetraphosphat $Na_4H_2P_4O_{13}$ beim Erh. des Pyrophosphats konnte Schwarz (Z. anorg. Ch. **9**, 252) nicht bestätigen; es bildet sich vielmehr direkt Metaphosphat.

Trinatriumpyrophosphate. $\mathbf{Na_3HP_2O_7 + H_2O}$ entsteht durch Verdampfen von 10 g kryst. saurem und 13,5 g neutralem Na-Pyrophosphat, gelöst in 50 ccm Wasser. Kleine Krystalle, lösl. in 3 Thln. kalten Wassers, reagirt neutral, verliert erst über 170° Wasser.

$\mathbf{Na_3HP_2O_7 + 7 (?) H_2O}$ entsteht wie das Monohydrat, aber mit Anwendung eines kleinen Ueberschusses an saurem Salz durch Verdampfen bei gelinder Wärme. Verwitternde Prismen (Salzer, A. P. **232**, 365; Ch. C. **94**, II, 726).

Natriumtriphosphat $Na_5P_3O_{10} + 10 (?) H_2O$. Bei der Darstellung von Tetraphosphat nach Fleitmann und Henneberg (Bd. II, 2, S. 184) entsteht als Nebenprodukt auch Triphosphat. Für die Darstellung des letzteren schmilzt man 100 g wasserfreies Pyrophosphat $Na_4P_2O_7$ mit 50—55 g Hexametaphosphat $Na_6P_6O_{18}$ oder 73,1 g Phosphorsalz mit 111,8 g kryst. Pyrophosphat zusammen und laugt die langsam abgekühlte, in Stücke zerschlagene, glasige Schmelze mit kaltem Wasser aus. Aus der Lsg. kryst. das Triphosphat als farblose Krystallkruste. Vierseitige Täfelchen, Zwillingsverwachsungen, wahrscheinlich triklin. In Wasser sehr llösl. Die Lsg. reagirt alkalisch, beim Kochen entsteht Pyrophosphat. Die Lsg. wird im Gegensatz zu der des Pyrophosphats mit gewissen Schwermetallsalzen im Ueberschusse nicht gefällt, sondern gibt lösl. Doppelsalze, z. B. $Na_3CoP_3O_{10} + 12 H_2O$; $Na_3NiP_3O_{10} + 12 H_2O$; $NaZn_2P_3O_{10}$; $Na_2FeP_3O_{10} + 11\frac{1}{2} H_2O$; $Na_3MgP_3O_{10} + 13 H_2O$; $Na_3MnP_3O_{10} + 12 H_2O$; $Na_3CuP_3O_{10} + 12 H_2O$ (Schwarz, Z. anorg. Ch. **9**, 249; Stange ibid. **12**, 445).

Natriummonometaphosphat $NaPO_3$. Die Darstellungsmethode von Maddrell (Bd. II, 1, S. 182) hat v. Knorre (Z. anorg. Ch. **24**, 369) verbessert. 20 g $NaNO_3$, in 25 ccm Wasser gelöst und mit 42 ccm Phosphorsäurelsg (SG. 1,3) vermischt, werden nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade 4 Stunden auf 330° erh. (Ausbeute 94,7 % der Theorie).

Natriumtrimetaphosphat $Na_3P_3O_9 + 6 H_2O$. Das nach Fleitmann und Henneberg (siehe Bd. II, 1, S. 183) durch Erh. von Phosphorsalz erhaltene Salz kann nach v. Knorre (Z. anorg. Ch. **24**, 369) durch Ueberführung in das Pb-Salz von beigemengtem Pyrophosphat und Hexametaphosphat befreit werden.

Darstellung nach v. Knorre: 3 Thle. $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ werden mit 1 Thl. NH_4NO_3 6 Stunden auf 300° erh., die Lsg. wird von unlösl. Monometaphosphat abfiltrirt; aus ihr kryst. reines Trimetaphosphat $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 32{,}9$, die Trimetaphosphorsäure ist demnach dreibasisch. Die Trimetaphosphate zeigen grosse Neigung zur Doppelsalzbildung.

$CaNaP_3O_9 + 2H_2O$ (v. Knorre) $+ 3H_2O$ (Lindboom). (Vergl. Natriumammoniumphosphat.) Beim Kochen der Lsg. des Natriumtrimetaphosphats tritt, im Gegensatz zu Fleitmann's Angaben, keine Umwandlung in Ortho- oder Pyrophosphat ein. Mit $CuSO_4$ entsteht Kupferpyrophosphat, mit Zn- und Cd-Salzen bilden sich ebenfalls Pyrophosphate (Wiesler, Z. anorg. Ch. **28**, 177).

Notizen über Darstellung und thermische Verhältnisse des Natriumtrimetaphosphats (Dimetaphosphats?) siehe bei Tanatar (J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 99; Ch. C. **98**, II, 257).

Natriumhexametaphosphat $Na_6P_6O_{18}$. Vergl. Wiesler l. c.

Natriumphosphojodat $6 Na_2O \,.\, P_2O_5 \,.\, 18 J_2O_5 + 5 H_2O$. Wie das K-Salz (s. d.) erhalten. Prismen (Chrétien).

Natriumtellurmonophosphat $2 Na_2O \,.\, 2 TeO_3 \,.\, P_2O_5 + 9 H_2O$. Durch Verdunsten einer Lsg. der Zusammensetzung $H_3PO_4 : H_2TeO_4 \,.\, 2 H_2O : NaOH = 2 : 1 : 2$. Kleine glänzende hexagonale Kryst. (Weinland und Prause (Z. anorg. Ch. **28**, 45).

Natriumsalze der **Trimetaphosphimsäure**, **Diimidotriphosphorsäure**, **Imidodiphosphorsäure** und der **Tetrametaphosphimsäure** (Stokes, Am. **18**, 629, 780; Ch. C. **96**, II, 965; **97**, I, 14). Vergl. bezüglich der Konstitution und des genetischen Zusammenhanges die freien Säuren.

Natriumtrimetaphosphimat $Na_3H_3P_3N_3O_6 + 4 H_2O$ erhielt Stokes durch Zersetzung von Chlorphosphorstickstoff $P_3N_3Cl_6$ durch Schütteln der äther. Lsg. mit einer Lsg. von Na-Acetat. Bei gew. T. kryst. aus der wässerigen Lsg. das Tetrahydrat in rhombischen Prismen. Verliert bei 100° 3 Mol. Wasser. Bei 20° lösen 100 Thle. Wasser 18,3 Thle. Aus der siedenden Lsg. scheidet sich auf Zusatz von Alk. oder beim Eingiessen in Na-Acetat-Lsg. das Monohydrat $Na_3H_3P_3N_3O_6 + H_2O$ ab. Kleine Nadeln. Vergl. die Silbersalze.

$\mathbf{Na_4H_4P_3N_3O_7 + H_2O}$ scheidet sich in langen Nadeln ab, wenn man $Na_3H_3P_3N_3O_6$ in NaOH löst. Das Salz leitet sich nach Stokes wahrscheinlich von einer hypothetischen Amidodiimidotriphosphorsäure $PO(OH)_2 \,.\, NH \,.\, PO(OH) \,.\, NH \,.\, PO(OH)NH_2$ ab. Es ist sehr unbeständig, kann durch Umkryst. aus verd. Alk. in NaOH und Trimetaphosphimat gespalten werden (Stokes).

Natriumdiimidotriphosphat $Na_3H_4P_3N_2O_8$ wird aus der freien Säure, die eines der Einwirkungsprodukte von HNO_3 auf Trimetaphosphimsäure bildet (s. d.), über das Ag-Salz erhalten; bildet mikroskop. Täfelchen (Stokes).

Natriumimidodiphosphat $Na_3H_2P_2O_6$(?) kryst. nicht, llösl. (siehe das Ag-Salz), wird aus der freien Säure, die ebenfalls bei der gemässigten Zersetzung von Trimetaphosphimsäure mit HNO_3 entsteht, erhalten (Stokes).

Natriumtetrametaphosphimat $Na_4H_4P_4N_4O_8 + 2\frac{1}{2}H_2O$ wird aus der freien Säure (s. d.), dem Einwirkungsprodukt von H_2O auf $P_4N_4Cl_8$, mit NaOH erhalten, bildet kurze Prismen (Stokes).

Natrium und Arsen.

Arsennatrium Na_3As. 75 Thle. As und 150 Thle. Na werden zur dunkeln Rothglut erh. Aus dem Produkt wird das überschüssige Na mit flüss. NH_3 herausgelöst und NH_3 mit N vertrieben. Schwarze, glänzende Kryst. im zugeschmolzenen Rohre in N-Atmosphäre aufzubewahren (Lebeau, C. r. **130,** 502; Bl. [3] **23,** 250; Ch. C. **1900,** I, 650).

Natriumorthoarsenit Na_3AsO_3 (?), wie die K-Verbindung durch Digeriren von As_2O_3 mit alkohol. Natronlauge gewonnen, ist ein amorphes weisses Pulver. Sehr llösl. in Wasser. Die Lsg. reagirt alkalisch (Stavenhagen, J. pr. [2] **51,** 1).

Natriumsulfarseniate.

(Bd. II, 2, S. 186.)

Bildung. Bei der Einwirkung von NaOH, KOH, NH_4OH auf As_2S_5 bilden sich nach Weinland und Lehmann (Z. anorg. Ch. **26,** 322) in überwiegender Menge Disulfoxyarseniate $R_3AsO_2S_2$ neben Monooxysulfarseniaten R_3AsO_3S und Sulfarseniaten R_3AsS_4, während Mac Cay (B. **32,** 2471; **34,** 2166; Z. anorg. Ch. **25,** 459) eine reichlichere Bildung von Monosulfoxyarseniat annimmt; keinesfalls entsteht dabei schwefelfreies Arseniat (Berzelius). Bei Anwendung von $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ steigert sich nach Mac Cay die Ausbeute an Disulfoxyarseniat. — Natriumäthylat gibt mit As_2S_5 ein Gemisch von Disulfoxyarseniat und Sulfarseniat (Weinland und Lehmann).

Bei Einwirkung von NaOH auf As_2S_3 bilden sich unter Abscheidung von Arsen Sulfarseniat, Mono- und Disulfoxyarseniat, bei Anwendung von alkohol. Natronlauge Arseniat, Mono- und Disulfoxyarseniat (Weinland und Lehmann).

Reaktionen zur Identifizirung. **Sulfarseniate** R_3AsS_4 werden nach Weinland und Lehmann durch eine Lsg. von 10 g Brechweinstein, 20 g Seignettesalz und 170 g Wasser in Form eines rothen Niederschlages gefällt, der wahrscheinlich Sb_2S_4 ist:

$$Na_3AsS_4 + Sb_2O_3 = Na_3AsO_3 + Sb_2S_4.$$

Disulfoxyarseniate $R_3AsO_2S_2$ werden nach Mac Cay (Ch. Z. **21,** 487) durch $BaCl_2$ in der Form eines schwerlösl. charakteristischen Niederschlages $Ba_3(AsO_2S_2)_2 + 7H_2O$ gefällt und so von Monosulfoxyarseniaten getrennt.

Monosulfoxyarseniate werden nach Mac Cay durch $SrCl_2$ in der Form eines schwerlösl. charakteristischen Doppelsalzes $Na_2Sr_2(AsO_3S)_2 + 17H_2O$ gefällt und so von Disulfoxyarseniaten getrennt.

Natriumsulfarseniat hat nach Mac Cay (Z. anal. Ch. **34,** 725) die Zusammensetzung $Na_3AsS_4 + 8H_2O$. Darstellung durch Einleiten von H_2S in eine deutlich alkal. Lsg. von $Na_2HAsO_4 + 12H_2O$ und Eingiessen der Lsg. in abs. Alk. Die Fällung des Salzes mit HCl vollzieht sich nicht nach der Gleichung von Nilson:

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = 6NaCl + 2H_3AsS_4,$$

sondern nach: $2Na_3AsS_4 + 6HCl = 6NaCl + As_2S_5 + 3H_2S$ (Z. anal. Ch. **34,** 725).

Monosulfoxyarseniate R_3AsO_3S. Die tertiären Alkalisalze werden von Weinland und Rumpf durch direkte Anlagerung von S an die tertiären Arsenite dargestellt (B. **29,** 1008; Z. anorg. Ch. **14,** 42); sie bilden sich auch durch Einwirkung von Thiosulfaten auf Arsenite:

$$Na_3AsO_3 + Na_2S_2O_3 = Na_3AsSO_3 + NaHSO_3$$

und $Na_2HAsO_3 + Na_2S_2O_3 = Na_3AsSO_3 + NaHSO_3$

(Weinland und Gutmann, Z. anorg. Ch. **17,** 409; siehe auch Mac Cay, Ch. N. **78,** 209; Ch. C. **98,** II, 1197).

Tert. Natriummonosulfoxyarseniat $Na_3AsO_3S + 12H_2O$. Natriumorthoarsenitlsg. wird mit Schwefel gekocht. Grosse vierseitige Säulen, radial gruppirt. Rhombisch. a : b : c = 0,9199 : 1 : 0,6602.

Die Konstitution ist wahrscheinlich $S = As(OH)_3$. Die wäss. Lsg. des Salzes ist beim Kochen beständig. Zers. sich beim Erh. auf 150° im Rohr nach: $4Na_3AsO_3S = 3Na_3AsO_4 + Na_3AsS_4$ (Weinland und Rumpf).

Darstellung nach Mac Cay (Ch. Z. **20,** 722). Eine Schmelze aus As_2S_3 und S (1 : 1) wird unter Kühlung mit NaOH behandelt. Die Lsg. wird in 95%igen Alk. eingegossen; das sich abscheidende Salz wird durch wiederholtes Fällen der wässerigen Lsg. mit Alk. gereinigt. — Ueber die Darstellung aus Arsensäure und H_2S, wobei freie Monosulfoxyarsensäure in Lsg. gebildet wird, siehe Mac Cay (B. **32,** 2473; Am. **10,** 459).

Prim. Natriummonosulfoxyarseniat NaH_2AsO_3S. Das tertiäre Salz wird trocken mit 2 Mol. Salicylsäure verrieben und dann zur Entfernung des Salicylats mit Alk. extrahirt (vergl. das K-Salz). Körnig krystallinisches Pulver, röthet Lackmus, wird von Wasser zersetzt: $NaH_2AsO_3S = NaAsO_2 + S + H_2O$. Durch Auflösen in NaOH wird sekundäres und tertiäres Salz erhalten (Weinland und Rumpf).

Disulfoxyarseniate. Einige Salze dieser Reihe stellte Preis dar (vergl. Bd. II, 2, S. 186).

Tert. Natriumdisulfoxyarseniat $Na_3AsO_2S_2 + 10(11?)H_2O$. Die beste Darstellung beruht nach Weinland und Lehmann (Z. anorg. Ch. **26,** 322) auf der Einwirkung von Natronlauge auf 1 Mol. As_2S_3 und 2 Atome S (vergl. oben: Einwirkung von NaOH auf As_2S_5 und As_2S_3). Weinland und Rumpf (Z. anorg. Ch. **14,** 42) beobachteten ausserdem die Bildung des Salzes bei der Einwirkung von Na_2S_2 auf $NaAsO_2$ oder Na_3AsO_3. Der Schwefel ist sehr fest gebunden. NaOH zersetzt beim Kochen nur wenig. Im zugeschmolzenen Rohre erfolgt bei 150° Zerfall in Arseniat und Sulfarseniat. HCl zersetzt allmählich unter S-Abscheidung.

$Na_6As_2O_5S_3 + 24H_2O$ konnte von Weinland und Rumpf auf dem von Geuther angegebenen Wege nicht erhalten werden (siehe Bd. II, 2, S. 186).

Natriumselenarseniate.

Natriumselenarsenit $Na_3AsSe_3 + 9H_2O$ aus Selennatrium und As_2Se_5. Rubinrothe, reguläre Tetraëder (Clever und Muthmann, Z. anorg. Ch. **10**, 117).

Natriumselenarseniat $Na_3AsSe_4 + 9H_2O$ aus As_2Se_5 und NaOH neben Selenoxyarseniat gewonnen:

$$As_2Se_5 + 6NaOH = Na_3AsSe_4 + Na_3AsO_3Se + 3H_2O.$$

Rubinrothe nadelförmige Kryst. In Wasser llösl.; die Lsg. scheidet Se ab (Szarvasy, B. **28**, 2654).

Tert. **Natriumselenoxyarseniat** $Na_3AsO_3Se + 12H_2O$ entsteht nach Weinland und Rumpf (B. **29**, 1008; Z. anorg. Ch. **14**, 42) analog der entsprechenden S-Verbindung durch Einwirkung von Se auf Natriumarsenitlsg., nach Szarvasy (l. c.) durch Einwirkung von NaOH auf As_2Se_5 neben $Na_3AsSe_4 + 9H_2O$. Rhombische, farblose Kryst. a : b : c = 0,9284 : 1 : 0,6409. In Wasser llösl. Die Lsg. scheidet Se ab. Säuren zersetzen ebenfalls unter Se-Abscheidung.

Natriumselenoxyarseniat $Na_{12}As_2O_8Se_3 + 50H_2O = 3Na_2S . 3Na_2O . As_2O_5 + 50H_2O$ erhielten Clever und Muthmann neben $Na_2Se + 10H_2O$ aus As_2Se_5 und NaOH in weissen Prismen, die sich in Wasser leicht lösen und ziemlich beständig sind.

Natriumsulfoselenarseniate.

$Na_6As_2S_3Se_5 + 18H_2O$ aus Natriumsulfid und As_2Se_5. Goldgelbe Flitter oder lange Nadeln (Clever und Muthmann). (Vergl. das K-Salz.)

Die folgenden Verbindungen sind von Messinger (B. **30**, 797) dargestellt. Krystallographische Notizen zu einigen derselben siehe bei Melczer (Z. Kryst. **29**, 146). Vergl. auch Szarvasy (B. **28**, 2660).

$Na_3AsO_2SSe + 10H_2O$ aus $As_2Se_3S_2$ und NaOH. Weisse Krystalle, die sich an der Luft durch Ausscheidung von Se roth färben; llösl. in Wasser.

$Na_6As_2S_3SeO_4 + 20H_2O$ aus $As_2S_3Se_2$ und NaOH. Farblose Nadeln, an trockener Luft ziemlich beständig.

$Na_6As_2S_3Se_2O_3 + 20H_2O$ aus der Mutterlauge des vorigen Salzes bei — 8° und Zusatz von Methylalkohol. Nadeln.

$Na_6As_2S_7Se + 16H_2O$ aus $As_2S_3Se_2$ und NaSH bei 50—70°. Goldgelbe, prismatische Krystalle, llösl. in Wasser, beständig an der Luft.

$Na_3AsS_3Se + 8H_2O$ aus $As_2Se_3S_2$ und NaSH, an trockener Luft beständige, braungelbe Prismen.

$Na_3AsS_2Se_2 + 9H_2O$ aus der Schmelze von As_2Se_3, Se und S, gelöst in NaHS, beim Abkühlen. Rothgelbe, prismatische Krystalle.

$Na_3AsSSe_3 + 9H_2O$ aus $AsSe_3$, Na_2SSe_2 und Na_2S. Rothe, hygroskopische, an trockener Luft ziemlich beständige Prismen.

$Na_9As_3S_2Se_2O_8 + 36H_2O$ durch Kochen von S, Se und As_2O_3 mit NaOH gewonnen; prismatische Krystalle.

$Na_6As_2S_2SeO_5 + 24H_2O$ aus den Mutterlaugen der vorstehenden Verbindungen, leichter lösl. in Wasser.

$Na_6As_2S_5Se_3 + 16H_2O$ aus $Na_3AsSe_2S_2$ durch Kochen mit NaSH.

Natriumtellurarseniat $Na_4As_2Te_2O_{13} + 9H_2O = 2Na_2O . 2TeO_3 . As_2O_5 + 9H_2O$ aus TeO_3, As_2O_5 und NaOH. Kleine sechsseitige Tafeln (Weinland und Prause, Z. anorg. Ch. **28,** 45). Te löst sich in der Hitze in konz. Natriumarsenitlsg. Es scheiden sich sehr zersetzliche, gelbliche Krystalle ab (Weinland und Rumpf, B. **29,** 1010).

Natrium und Antimon.

Antimonnatrium Na_3Sb wurde von Lebeau wie Na_3As (s. d.) gewonnen.

Natriumantimonit Na_3SbO_3 reduzirt $Na_2S_2O_3$ vollständig zu Sulfit, zugleich entsteht Monosulfoxyantimoniat und schliesslich Antimoniat und Sulfantimoniat (Weinland und Gutmann, Z. anorg. Ch. **17,** 409).

Natriumsulfantimonit $Na_3SbS_3 + 9H_2O$. Darstellung durch Lösen von 1 Mol. Sb_2S_3 in 3 Mol. Na_2S. Krystalle, verlieren das Wasser bei 150^0 und oxydiren sich leicht zu Natriumsulfantimoniat und einer Verb. $Sb_4S_9Na_6$ (schwarz).

Natriummetasulfantimonit $NaSbS_2$. Darstellung durch Konzentriren einer mit Sb_2S_3 gesättigten Na_2S-Lsg. in der Wärme. Fällt als schwarzes Pulver aus, während das Orthosulfantimonit in Lsg. bleibt. Beim Konzentriren verd. Lsgn. im Vakuum bilden sich kleine rothe Kryst. von $Na_2Sb_4S_7 + 2H_2O$ (Pouget, C. r. **126,** 1144; Ch. C. **98,** I, 1094; A. ch. [7] **18,** 508; Ch. C. **1900,** I, 90).

Natriumsulfantimoniat $Na_3SbS_4 + 9H_2O$ (Schlippe'sches Salz). Neue Darstellung: Man stellt durch Zusammenschmelzen von gereinigtem Sb_2S_3 mit $^1/_3$ seines Gewichtes Schwefel Sb_2S_5 dar. Die erkaltete und pulverisirte Masse wird mit einer Lsg. von 2 Thln. kryst. Na_2S in 15 Thln. Wasser, möglichst unter Luftabschluss gekocht. Nach dem Erkalten dampft man die filtrirte Lsg. rasch auf die Hälfte ein und lässt krystallisiren. Die Ausbeute ist fast quantitativ (Prunier, J. Pharm. Chim. [6] **3,** 289; Ch. C. **96,** I, 886).

Natriumselenantimonit $Na_3SbSe_3 + 10H_2O$ aus Sb_2Se_3 und Natriumselenid. Ferner erhielt Pouget (l. c.) durch kombinirte Einwirkung von Se und Sb auf Natriumsulfid die gemischten **Schwefelselenantimonite** $Na_6Sb_2S_3Se_5 + 18H_2O$ und $Na_6Sb_2S_3Se_3 + 18H_2O$.

Natriumantimonsulfat $NaSb(SO_4)_2$. Darstellung, wie die des entsprechenden K-Salzes (s. d.) unter Anwendung von 5 g Na_2SO_4 (wasserfrei), 20 g konz. H_2SO_4 und 10 g Sb_2O_3. Kleine schuppige Kryst. Wird von H_2O leicht zersetzt (Gutmann, A. P. **236,** 477).

Natrium und Kohlenstoff.

Natriumacetylen, Kohlenstoffnatrium, Natriumkarbidacetylen. C_2HNa oder $C_2H_2 . C_2Na_2$. Bildung: 1. Beim Ueberleiten von C_2H_2 über Natrium bei 180^0; bei höherem Erh. bildet sich C_2Na_2; $2C_2HNa = C_2Na_2 + C_2H_2$ (Matignon, C. r. **124,** 775; **125,** 1033; Ch. C. **97,** I, 966; **98,** I, 178; Bl. [3] **19,** 114; A. ch. [7] **14,** 90). — 2. Durch

Einwirkung von flüssigem oder stark komprimirtem C_2H_2 auf Na im zugeschmolzenen Rohre (Moissan, C. r. **126,** 302; Ch. C. **98,** I, 494). — 3. Aus Natriumammonium $NaNH_3$ und C_2H_2; $3C_2H_2 + 2NaNH_3 = 2C_2HNa + 2NH_3 + C_2H_4$; die Formel des Natriumacetylens ist wahrscheinlich zu verdoppeln: $C_2H_2 . C_2Na_2$, da beim Erh. im Vakuum C_2H_2 und C_2Na_2 entsteht.

Rhombische, zerfliessliche Blättchen, unlösl. in Aether, wird von absol. Alk. zersetzt, kryst. aus ammoniakal. Acetylenlsg. (Moissan, C. r. **127,** 911; Ch. C. **99,** I, 174).

Natriumkarbid Na_2C_2. Bildung: Beim Ueberleiten von C_2H_2 über geschmolzenes, schnell auf 220—230° erh. Na. (In erster Phase bildet sich C_2HNa (s. d.).

Weisses Pulver, SG. bei 15° = 1,575. Mit Wasser wird C_2H_2 entwickelt, bei grösseren Mengen unter heftiger Explosion und Kohleabscheidung. Gegen Schlag oder Reibung unempfindlich. O wirkt beim Erwärmen unter Bildung von Na_2CO_3 ein, trockenes Cl unter Lichterscheinung und C-Abscheidung, Br unter Explosion, Jod weniger heftig unter Bildung von C_2J_4, mit P entsteht Phosphornatrium, in HCl-Gas entflammt C_2Na_2 unter Bildung von NaCl, C und H. In CO_2 und SO_2 tritt, zuweilen schon bei gewöhnl. T., Lichterscheinung ein. CO ist unterhalb 250° ohne Einwirkung, H_2S wirkt nicht sehr heftig ein; die Oxyde des N erst bei hoher T. Oxydirende Körper: Chlorate, Nitrate, Dichromate, ebenso wie einige Chloride und Bromide, ganz besonders die Chloride von P, Al, Fe, Pb geben mit dem Karbid sehr gefährliche Explosionsgemische (Matignon l. c.).

Ueber die Bildungswärme der Natriumkarbide siehe bei de Forcrand (C. r. **120,** 1215; **124,** 1153; Ch. C. **95,** II, 81; **97,** II, 19) und Matignon (C. r. **124,** 1026; Ch. C. **97,** II, 19).

Natriumkarbonat. Ueber die Bildungsweise von Soda in der Natur siehe Hilgard (B. **25,** 3624); Tanatar (B. **29,** 1034). Technische Darstellung. Durch die Ausbildung der Verfahren zur elektrolytischen Herstellung von Natriumhydroxyd (siehe unter „Elektrolyse der Alkalichloridlösungen“ und unter Kaliumhydroxyd) ist für die technische Sodagewinnung ein neuer Weg eröffnet worden, indem aus der elektrolytisch hergestellten Alkalilauge durch Einleiten von Kohlensäure (Rauchgasen) direkt Natriumkarbonat erhalten werden kann.

S. 852,0° (Heycock und Neville, Soc. **67,** 160); 861° (Mc Crae, Wiedem. A. **55,** 95).

$Na_2CO_3 . 2Na_2SO_3 + 21H_2O$ wird erhalten aus einer Lsg. von 4 Thln. kryst. Soda und 7 Thln. kryst. Na_2SO_3 in 12 Thln. Wasser. Die Kryst. oxydiren sich etwas an der Luft. Verlieren bei 100° ihr Krystallwasser (Johnson, Ch. Soc. Ind. **14,** 271; Ch. C. **95,** I, 1092; Prentice, D.R.P. 81667; Ch. C. **95,** II, 806).

Natriumbikarbonat $NaHCO_3$. In der wässerigen Lsg. ist das Salz weitgehend in CO_2 und Na_2CO_3 gespalten. Beständig ist es daher in Lsg. nur, wenn dieselbe eine gewisse Menge freie CO_2 enthält; ist sie mit CO_2 gesättigt, so sind nur 0,04% des Salzes zerfallen. Hiervon hängt die Löslichkeit von $NaHCO_3$ ab, die nur bei einem bestimmten

Kohlensäuredruck eine konstante Grösse ist (Bodländer, Z. phys. Ch. **35,** 23; vergl. unter $CaCO_3$ und Bodländer und Breull, Z. angew. Ch. **14,** 381, 405). Küster (Z. anorg. Ch. **13,** 127) zeigte, dass die Röthung, die Phenolphtaleïn in einer Lsg. von $NaHCO_3$ bei mittlerer T. hervorbringt, bei 0^0 infolge Rückganges der Hydrolyse verschwindet. Vergl. Treadwell und Reuter (Z. anorg. Ch. **17,** 202).

Natriumcyanid NaCN. (Vergl. unter Kaliumcyanid insbesondere die Darstellungsweise aus Natriumamid.) Beim Glühen von Soda mit möglichst fein vertheiltem Eisen unter Luftzutritt bilden sich 10 bis 25 % NaCN (Täuber, B. **32,** 3150).

Natriumperkarbonat. Durch Fällung einer Lsg. von Soda (7,5 g) in 100 g 3%igem H_2O_2 mit Alk. entsteht ein krystallin. Niederschlag $Na_2CO_4 + 1,5\,H_2O$. Derselbe gibt bei 100^0 O und H_2O, aber keine CO_2 ab. In Wasser löst sich das Salz unter Wärmeabsorption (ca. 3,9 Cal.) und zerfällt in Lsg. allmählich in Na_2CO_3 und H_2O_2. Durch Anwendung der doppelten Menge H_2O_2 erhält man eine Verbindung $Na_2CO_4 + \frac{1}{2}H_2O_2 + H_2O$. Diese Verbindungen gehören offenbar einem ganz anderen Typus an, als das durch Elektrolyse dargestellte Kaliumperkarbonat (s. d.). Tanatar (B. **32,** 1544).

Natrium und Silicium.

Natriumsulfosilikat Na_2SiS_3 wird durch Zusammenschmelzen von reinem Na_2S — aus Na und S dargestellt — mit der berechneten Menge SiS_2 gewonnen. Braunschwarze Masse, die mit Wasser heftig H_2S entwickelt (Hempel und v. Haasy, Z. anorg. Ch. **23,** 32).

Natrium und Zinn.

Zinnnatrium Na_4Sn wurde von Lebeau wie die entsprechende As-Verbindung erhalten (s. d.).

Natriumorthosulfostannat $Na_4SnS_4 + 12\,H_2O$ (Kühn), erhalten von Weinland und Gutmann (Z. anorg. Ch. **17,** 409) aus Natriumstannit und Natriumthiosulfat unter primärer Bildung von SnS, Na_2SnO_3, Na_2SO_3. Krystallsystem: Monoklin (Rammelsberg rhombisch).

R. J. Meyer.

Lithium.

i. AG. = 7,03; d. AG. 6,98.

Vorkommen. Ueber die Verbreitung im Pflanzenreiche siehe Tschermak (Z. landw. Versuchsw. Oest. **2**, 560; Ch. C. **99**, II, 1127).

Darstellung. Guntz (vergl. Bd. II, 2, S. 212). Nähere Angaben über die Darstellung durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches gleicher Gewichtsmengen LiCl und KCl (Z. angew. Ch. **1898**, 158). — Warren erh. trockenes LiOH mit Mg in einer eisernen Retorte. Es gehen unter heftiger Reaktion Dämpfe von metallischem Li über (Ch. N. **74**, 6; Ch. C. **96**, II, 337). — Nach Borchers (Z. Elektroch. **1895**, 39) wird die bei der Verarbeitung von Li-Mineralien erhaltene Lsg. von Alkali- und Erdalkalichloriden schwach alkalisch gemacht, in eisernen Gefässen eingedampft, der Rückstand mit NH_4Cl verschmolzen und mit 1000 Amp. per Quadratmeter Kathodenfläche und 5 Volt elektrolysirt. Der obere Rand des Tiegels wird dabei gekühlt, so dass eine schützende Salzkruste die Masse an der Oberfläche bedeckt. Die Metallkugeln werden in Paraffin von 120—200° gebracht und mit Benzin gewaschen. — Kahlenberg (J. phys. Ch. **3**, 601; Ch. C. **1900**, I, 582) erhielt Li als silberweissen Beschlag beim Elektrolysiren einer LiCl-Lsg. in Pyridin zwischen einer Kohleanode und einer Kathode aus Eisen oder Platin.

Eigenschaften. Ueber das Spektrum bei starker Intensität des Funkens siehe de Gramont (Bl. [3] **17**, 778; Ch. C. **97**, II, 788). — Im Gegensatz zu der Thatsache, dass in den Funkenspektren von K und Na Linien auftreten, die in den Bogenspektren fehlen, sind Funken- und Bogenspektrum beim Li identisch. Die Linie λ 2815,55 ist aus der Reihe der Li-Linien zu streichen (Eder und Valenta, Wien. Akad. Denkschr. **67**). — S. des metall. Li 186° (Kahlbaum, Z. anorg. Ch. **23**, 220).

Lithium und Wasserstoff.

Lithiumwasserstoff LiH. Beim Erh. von Li im H-Strome absorbirt es unterhalb der Rothglut das 6—7fache seines Volums H, ohne sein Aussehen zu verändern. Bei Rothglut vereinigt sich Li unter

Feuererscheinung mit H unter Bildung eines weissen Hydrürs LiH (Guntz, C. r. **122,** 244; Ch. C. **96,** I, 640). Bildung aus Li und C_2H_4 siehe unter Lithiumkarbid. — Lösungswärme in Wasser bei 18°: + 31,35 Cal., daraus die Bildungswärme

Li (fest) + H (gasf.) = LiH (fest) . . . . . = 21,6 Cal.

S. 640°. Dissociationstension bei 640° = 27 mm.

Beim Erh. im Cl-Strome entzündet sich LiH. In der Kälte wird es von HCl nicht angegriffen; bei Rothglut bildet sich LiCl und H. Wasser wirkt unter Wärmeentwickelung ein. Absol. Alk. gibt Lithiumalkoholat und H (Guntz, C. r. **123,** 694; Ch. C. **96,** II, 1083).

Lithium und Sauerstoff.

Lithiumsuperoxyd Li_2O_2. Bei der Verbrennung von Li im O-Strome werden nur Spuren von Superoxyd erhalten. Bei der Einwirkung von H_2O_2 auf Lithionlösung kryst. $Li_2O_2 + H_2O_2 + 3H_2O$. Dieses Hydrat geht beim Trocknen über P_2O_5 in Li_2O_2 über.

Lösungswärme von Li_2O_2 = + 7,19 Cal. Bildungswärme:

Li_2O (fest) + O = Li_2O_2 (fest) . . . . . + 3,64 Cal.

(de Forcrand, C. r. **130,** 1465; Ch. C. **1900,** II, 17).

Lithium und Chlor.

Lithiumsubchlorid Li_2Cl bildet sich beim Erh. von Li mit LiCl bei Rothglut. Es absorbirt, ebenso wie das metallische Li, sehr energisch N und zersetzt sich mit Wasser: $Li_2Cl + H_2O = LiCl + LiOH + H$ (Guntz, C. r. **121,** 945; Ch. C. **96,** I, 236).

Lithiumchlorid LiCl. Lösungswärme des wasserfreien Salzes in Wasser 8,4, in Methylalk. 10,9, in Aethylalk. 11,7 Cal. SG. von wässerigen Lsgn.:

LiCl in 100 g der Lsg.:	4,26	12,18	22,2	32,5	41,4	43,2 g
SG.:	1,026	1,073	1,133	1,203	1,267	1,282

(Lemoine, C. r. **125,** 603; Ch. C. **97,** II, 1131). LiCl gibt keine Mischkrystalle mit KCl (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53).

LiCl + 3H₂O ist nur unter — 15° beständig; zerfliesst bei Zimmer-T. (Bogorodski, J. russ. phys.-chem. Ges. **26,** 209; Ch. C. **94,** II, 514).

LiCl + 2H₂O. Der Zersetzungspunkt ist + 12,5° (Bogorodski).

LiCl . NH₃ entsteht, wenn LiCl bei T. über 85° NH_3 absorbirt oder aus den NH_3-reicheren Verbindungen durch Erh. Lösungswärme + 5,385, Bildungswärme + 11,842 Cal.

LiCl . 2NH₃ bildet sich durch NH_3-Absorption aus LiCl bei 60 bis 85°. Lösungswärme + 2,668 Cal., Bildungswärme + 23,359 Cal.

LiCl . 3NH₃ entsteht aus LiCl und NH_3 zwischen 20 und 60°, Bildungswärme + 34,456 Cal., Dissociationstension bei 57,5° = 760 mm.

$LiCl . 4NH_3$ entsteht unterhalb 13⁰. Lösungswärme 0,292 Cal. Bildungswärme 43,335 Cal. Dissociationstension bei + 13,3⁰ = 760 mm (Bonnefoi, C. r. **124,** 771; **127,** 367; Ch. C. **97,** I, 962; **98,** II, 749).

Ueber die entsprechenden Verbindungen von LiCl mit Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin siehe Bonnefoi, C. r. **127,** 516; Ch. C. **98,** II, 970, mit Aethylamin C. r. **129,** 1257; Ch. C. **1900,** I, 282.

Lithium und Brom.

Lithiumbromide.

$LiBr + H_2O$ wandelt sich bei 159⁰ in das wasserfreie Salz um.

$LiBr + 2H_2O$ wandelt sich bei + 44⁰ in das Monohydrat um.

$LiBr + 3H_2O$ wird bei — 40⁰ in kleinen dünnen Nadeln erhalten, wandelt sich bei + 4⁰ in das Dihydrat um (Bogorodski, J. russ. phys.-chem. Ges. **26,** 209; Ch. C. **94,** II, 514).

$LiBr . NH_3$ entsteht durch Einwirkung von NH_3 auf LiBr oberhalb 95⁰ oder durch Zersetzung der Verbindungen mit mehr NH_3. — Farblose Kryst. S. 97⁰. Verliert das NH_3 bei 170—180⁰. — Lösungswärme bei 15⁰ + 6,857 Cal. Bildungswärme aus LiBr (fest) und NH_3 (Gas) + 13,293 Cal.

$LiBr . 2NH_3$ entsteht zwischen 87 und 95⁰. Lösungswärme bei 8⁰ + 3,013 Cal. Bildungswärme aus

$LiBr . NH_3$ und NH_3 + 12,644 Cal.

$LiBr_3 . 3NH_3$ entsteht zwischen 71,5⁰ und 87⁰. Lösungswärme bei 10⁰ + 0,287 Cal. Bildungswärme aus

$LiBr . 2NH_3$ und NH_3 + 11,526 Cal.

$LiBr . 4NH_3$ entsteht bei — 18⁰. Lösungswärme bei 8⁰ — 1,54 Cal. Bildungswärme aus $LiBr . 3NH_3$ und NH_3 + 10,635 Cal. (Bonnefoi, C. r. **124,** 771; **130,** 1394; Ch. C. **97,** I, 962; **1900,** II, 16).

Lithium und Jod.

Lithiumjodide.

$LiJ + H_2O$ wird durch Erh. von $LiJ + 3H_2O$ auf 300⁰ erhalten. Beim Abkühlen scheidet sich bei 240⁰ das Monohydrat krystallinisch ab. S. gegen 200⁰. Oberhalb 300⁰ entsteht bei Gegenwart von HJ wasserfreies LiJ.

$LiJ + 2H_2O$ entsteht durch Erh. des Trihydrates auf 240—250⁰. Scheidet sich in Blättchen ab. S. 78—88⁰.

$LiJ + 3H_2O$. S. ungefähr 75⁰. Die Wasserabgabe beginnt erst bei 120⁰ (Bogorodski, J. russ. phys.-chem. Ges. **26,** 209; **29,** 179; Ch. C. **94,** II, 514; **97,** II, 176).

Lithium und Fluor.

Lithiumfluorid LiFl. Durch Einwirkung von gasförmiger HFl auf LiCl oder Li_2O erhält man amorphes LiFl, welches mit KFl . HFl und KCl oder mit KCl allein geschmolzen in zwei Formen, regulären Oktaëdern und perlmutterglänzenden Blättchen, kryst. LiFl ist wlösl. in Wasser, unlösl. in 95 % Alk. H_2SO_4 zers. es in Li_2SO_4 und HFl. In einem Strome von HFl erw., schmilzt es gegen 1000°, verflüchtigt sich theilweise bei 1100—1200° (Poulenc, Bl. **11,** 15; Ch. C. **94,** I, 315).

Lithium und Schwefel.

Lithiumsulfid erhielt Mourlot (A. ch. [7] **17,** 510; Ch. C. **99,** II, 515) aus Li_2SO_4 durch Erh. im elektrischen Ofen in kleinen durchsichtigen Würfeln. SG. 1,63—1,7; entsteht nach Moissan (C. r. **133,** 771; Ch. C. **1901,** II, 1331) bei der Einwirkung von flüss. H_2S auf Lithiumammonium bei — 70 bis — 75°.

Lithiumsulfat $Li_2SO_4 + H_2O$. SG. bei 20° 2,054 ± 0,004, gibt keine Mischkrystalle mit Na_2SO_4 oder K_2SO_4 (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53).

$LiKSO_4$. SG. bei 20° 2,392 (Krickmeyer).

Lithium und Stickstoff.

Lithiumnitrid Li_3N. Metallisches Li ist ein ausgezeichnetes Absorptionsmittel für Stickstoff. Schon beim Liegen an feuchter Luft überzieht es sich mit einer rothbraunen Schicht der Zusammensetzung Li_3N, die beim Reiben unter Funkensprühen verbrennt. Auch der an frischen Schnittflächen des met. Li sich bildende Ueberzug besteht aus Li_3N. Bei hoher T. absorbirt Li äusserst lebhaft N; Guntz empfiehlt es daher zur Darstellung des Argons aus Luft. — Lösungswärme des Nitrids bei 18° + 131,1 Cal. Bildungswärme nach $3Li + N = Li_3N$ = 16,5 Cal. (für 1 Atom Li berechnet) (Guntz, C. r. **121,** 945; **123,** 995; Ch. C. **96,** I, 236; **97,** I, 156).

Lithiumammonium $LiNH_3$ entsteht durch Ueberleiten von NH_3 über Li und Erh. auf 70°, um überschüssiges NH_3 zu vertreiben. Fester braunrother, an der Luft sich entzündender Körper. Wasser zersetzt: $NH_3Li + H_2O = NH_3 + LiOH + H$. — Zersetzt sich beim Erh. im Vakuum auf 50—60° in Li und NH_3.

Die Einwirkung von Acetylen verläuft wie bei $Na(NH_3)$ (s. d.) unter Bildung von Lithiumacetylen (s. d.). — Ueber die Einwirkung von Methylamin auf Li, die zur Bildung von $Li.CH_3.NH_2$ führt und ganz analog verläuft wie die des NH_3, siehe Moissan (C. r. **128,** 26; Bl. [3] **21,** 917; Ch. C. **99,** I, 420).

Ueber die Einwirkung von NH_4Cl siehe unter Ammonium (Moissan). — Die Einwirkung von flüss. H_2S auf $LiNH_3$ bei — 70 bis

— 75° ergibt Li_2S, NH_3 und H (Moissan, C. r. **133,** 771; Ch. C. **1901,** II, 1331; A. néerl. [2] **6,** 490; Ch. C. **1902,** I, 296).

$Li(NH_3)_3$. Durch Einwirkung von flüss. NH_3 bei — 50° auf Li entsteht eine intensiv blau gefärbte Lsg. mit braunrothem Reflex. Bei allmählicher Erwärmung bleibt $Li(NH_3)_3$ als braunrothe, dicke Flüss. zurück (Moissan, C. r. **127,** 685; Bl. [3] **21,** 904; Ch. C. **98,** II, 1241).

Lithiumamid $LiNH_2$. Lithiumammonium wandelt sich in ammoniakalischer Lsg. schon bei gew. T., schnell beim Erw. auf 65—80° unter H-Entwickelung in $LiNH_2$ um. Glänzende, durchsichtige Kryst. (Moissan).

Lithiumnitrat $LiNO_3$ bildet keine Mischkrystalle mit $NaNO_3$ (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53).

Lithium und Phosphor.

Lithiumphosphojodat $3Li_2O.P_2O_5.18J_2O_5 + 11H_2O$. Darstellung wie die des K-Salzes (s. d.). Prismatische Blättchen (Chrétien).

Lithium und Arsen.

Arsenlithium Li_3As. Eine Mischung von 160 Thln. Li_3AsO_4 und 40 Thln. Kohle wird im elektrischen Ofen durch einen Strom von 950 Amp. und 45 Volt 2—2½ Minuten erhitzt. Rothbraune Masse (Lebeau, C. r. **129,** 47; Bl. [3] **21,** 931; **23,** 250; Ch. C. **99,** II, 333).

Lithium und Kohlenstoff.

Lithiumacetylen, Lithiumkarbidacetylen. C_2HLi oder $C_2H_2.C_2Li_2$ entsteht nach Moissan ebenso wie die entsprechende Na-Verbindung (s. d.) aus $LiNH_3$ und C_2H_2; weniger lösl. in flüss. NH_3 als die Na- und K-Verbindung, bindet NH_3 unter Bildung von

Lithiumammoniakacetylen (Lithiumkarbidammoniakacetylen) $C_2Li_2.C_2H_2(NH_3)_2$, rhomb. Kryst., leicht zersetzlich, brennen in Berührung mit Wasser. An der Luft und im H-Strome tritt Zersetzung unter Bildung von C_2Li_2 ein (Moissan, C. r. **127,** 911; Ch. C. **99,** I, 174).

Lithiumkarbid Li_2C_2. Die Affinität des Li zum C ist eine sehr grosse. Das Karbid bildet sich durch Erh. der Elemente im evakuirten Glasrohre. CO und CO_2 liefern beim Erh. mit Li reichliche Mengen des Karbids. C_2H_4 wird bei ca. 700° von Li vollkommen zersetzt. $C_2H_4 + 6Li = C_2Li_2 + 4LiH$; noch energischer findet diese Absorption im Vakuum statt. Dagegen wirkt CH_4 kaum ein (Guntz, C. r. **123,** 1273; **126,** 1866; Bl. [3] **15,** 756; Ch. C. **96,** II, 287; **97,** I, 281; **98,** II, 329).

Darstellung nach Moissan. Durch Erh. eines Gemisches von Kohle und Li_2CO_3 im elektrischen Ofen. (Das Gemisch befindet sich

in einem einseitig geschlossenen Kohlerohr.) $Li_2CO_3 + 4C = C_2Li_2 + 3CO$. Bei Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 50 Volt hat man 10—12 Minuten zu erh. Mit etwas C vermischt erhält man das Karbid, wenn man met. Li im Acetylenstrome im Kohlenfeuer erh.

Eigenschaften. Durchsichtige krystallinische Masse; SG. 1,65 bei 18°; die Krystalle sind leicht zerbrechlich, ritzen nicht Glas; in Chlor und Fluor verbrennen sie bei gew. T. Wasser wird in der Kälte zersetzt, indem sich Acetylen entwickelt: $Li_2C_2 + H_2O = Li_2O + C_2H_2$ (Moissan, C. r. **122**, 362; Ch. C. **96**, I, 685). — Lösungswärme: C_2Li_2 (fest) + nH_2O (flüss.) = 2 LiOH (gel.) + C_2H_2 ..... + 37,10 Cal. Bildungswärme: C_2 (Diam.) + Li_2 (fest) = C_2Li_2 (fest) ..... + 11,3 Cal. (Guntz).

Lithiumcyanid LiCN. Bildungswärme: Li (fest) + CN (gasf.) + H_2O = LiCN (gel.) ..... 65,12 Cal. (Varet, C. r. **121**, 598; Ch. C. **95**, II, 1039).

Lithium und Silicium.

Lithiumsilikat Li_2SiO_3 wurde von Friedel (Bl. Soc. Min. **24**, 141; Ch. C. **1901**, II, 89) durch Erh. einer Lithionlsg. mit gefällter Kieselsäure auf 500° erhalten. Farblose, glänzende, hexagonale Kryst. Einaxig, positiv. Krystallographisch und optisch mit Phenakit identisch, obwohl letzterer ein Orthosilikat ist.

R. J. Meyer.

Rubidium.

i. AG. 85,4; d. AG. 84,76.

Darstellung. H. Erdmann und P. Köthner (A. **294**, 55) reduziren RbOH (20 g) mit Mg-Feilspähnen (10 g) im eisernen Rohre bei Rothglut. Die Dämpfe des Metalls kondensiren sich zu einer quecksilberartigen Flüss., die unter Paraffinöl aufgefangen wird. Die Anwendung des Karbonates zur Reduktion führt zu gefährlichen Explosionen von Kohlenoxydrubidium. — Ueber die Darstellung aus dem Karbonate mit Mg siehe unter Cäsium (Graefe und Eckardt).

Eigenschaften. Ueber den ultrarothen Theil des Spektrums siehe Lehmann (Arch. wiss. Phot. **2**, 216). — SG. bei 15° 1,5220, S. 38,5°. Rb absorbirt bei gewöhnlicher T. absolut trockenen O unter Bildung von RbO_2 (Erdmann und Köthner). Die Volumzunahme beim Schmelzen beträgt für 1 g des Metalls 0,01657 ccm (Eckardt, Wiedem. A. [4] **1**, 790).

Rubidium und Sauerstoff.

Rubidiumdioxyd RbO_2. Nach den Untersuchungen von Erdmann und Köthner (l. c.) scheint Rb_2O nicht zu existiren; metall. Rb nimmt bei gew. T. trockenen O auf und bildet RbO_2.

RbO_2 gibt beim Erh. keinen O ab; es bildet dunkelbraune Blättchen. Es kann in Aluminiumgefässen geschmolzen werden, ohne dieselben anzugreifen, mit Wasser entsteht RbOH und H_2O_2. Mit Wasserstoff reagirt es nach: $2RbO_2 + 2H_2 = 2RbOH + H_2O + O$.

Rubidium und Chlor.

Rubidiumchlorid RbCl. $\mu\infty = 144,5$, Ionenbeweglichkeit bei 25° $= 74,3$ (Boltwood, Z. phys. Ch. **22**, 132).

Doppelsalze mit RbCl.

$2RbCl . SbCl_3 . SbOCl$ durch Umkrystallisiren aus dem folgenden Doppelsalze erhalten. Farblose, glänzende Prismen.

$23RbCl . 10SbCl_3$. Dieses von Remsen und Saunders (Bd. II, 2, S. 234) beschriebene Salz hat nach Wells und Foote (Am. J. Sc. [4] **3,** 461; Ch. C. **97,** II, 95) die Formel $7RbCl . 3SbCl_3$.

$2RbCl . FeCl_3 + H_2O$. Rothe Kryst. (Walden, Am. J. Sc. [3] **48,** 283; Ch. C. **94,** II, 836).

Rb_2PbCl_6 aus $PbCl_4$-Lsg. und RbCl; gelber, feinkrystallin. Niederschlag (Erdmann und Köthner, A. **294,** 71).

Rubidium und Brom.

Doppelsalze mit RbBr.

$2RbBr . FeBr_3 + H_2O$. Dunkelgrüne Kryst. (Walden l. c.).

$RbBr . FeBr_2 . 2FeBr_3 + 3H_2O$. Würfel (Walden l. c.).

Rubidium und Jod.

$RbBr_2J$ (Bd. II, 2, 236). Diese Verbindung behält bei der fraktionirten Kryst. konstante Zusammensetzung. Herty und Black (Am. **18,** 847; Ch. C. **97,** I, 155) schliessen daraus, dass die Alkalitrihaloide nicht isomorphe Mischungen, sondern chemische Verbindungen sind. Im Zusammenhang hiermit vergl. unter Kaliumtrijodid das über die Konstitution der Trihalogenverbindungen Gesagte, insbesondere Sullivan's (l. c.) physikalische Studien über $RbCl_2J$.

Rubidium und Fluor.

Rubidiumdifluorjodat $RbJO_2Fl_2$ entsteht und verhält sich wie das entsprechende K-Salz, kryst. rhombisch und ist isomorph mit jenem (Weinland und Lauenstein, Z. anorg. Ch. **20,** 30).

Rubidiumtetrafluordijodat $RbJO_2Fl_2 . HJO_2Fl_2 + 2H_2O$ gleicht dem Cs-Salze, entsteht aber nur aus Lsgn., die auf 1 Mol. RbFl mindestens 2 Mol. Jodsäure enthalten, und bei Anwendung von mindestens 40%iger HFl (Weinland und Köppen, Z. anorg. Ch. **22,** 256).

Trirubidiumdifluordisulfat $Rb_3HFl_2S_2O_7 + H_2O$. Darstellung und Eigenschaften siehe bei dem entsprechenden K-Salze (Weinland und Alfa, B. **31,** 123; Z. anorg. Ch. **21,** 43).

Rubidium und Schwefel.

Rubidiumsulfat Rb_2SO_4. Axenverhältniss a : b : c = 0,5723 : 1 : 0,7485. SG. bei 20° bez. auf Wasser von 4° 3,6113, bei 60° 3,5943; Mol.-Vol. 73,77 (Tutton, Z. Kryst. **24,** 1).

Rubidiumalaune.

Rubidiumeisenalaun $Rb_2Fe_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ (II, 2, 238), S. 53° (Erdmann und Köthner, A. **294,** 71), wurde von Howe und O'Neal (J. Am. Soc. **20,** 759; Ch. C. **98,** II, 1118) aus $FeSO_4$ und Rb_2SO_4 in schwefelsaurer Lsg. durch elektrolyt. Oxydation dargestellt.

Rubidiummanganalaun $Rb_2Mn_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ wurde von Christensen aus Manganiacetat, Rb_2SO_4 und Schwefelsäure erhalten. Scheidet sich bei — 30° als korallenrothes, feinkrystallinisches Pulver aus (Z. anorg. Ch. **27,** 333).

Rubidiumkobaltialaun $Rb_2Co_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ wurde durch elektrolytische Oxydation wie der Eisenalaun erhalten. Kleine tiefblaue Oktaëder, zuweilen mit Würfelflächen; an trockener Luft beständig, an feuchter Luft und in Wasser tritt Reduktion ein (Howe und O'Neal l. c.; Locke, Am. **26,** 166; Ch. C. **1901,** II, 756).

Rubidiumindiumalaun $Rb_2In_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ bildet Oktaëder, wurde dargestellt von Chabrié und Rengade (C. r. **131,** 1300; Ch. C. **1901,** I, 249). Beim Kochen einer verd. Lsg. fällt das In als Hydroxyd aus. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 44,28 Thle. (C. r. **132,** 472; Ch. C. **1901,** I, 774).

Rubidiumtitanalaun $Rb_2Ti_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ wurde von Piccini (Z. anorg. Ch. **17,** 354) durch Elektrolyse einer schwefelsauren, mit Rb_2SO_4 versetzten Lsg. von Titansäure erhalten. Durchsichtige, rothe reguläre Kryst.; die Lsg. in H_2SO_4 ist violett; in Wasser wlösl. Die Lsg. trübt sich an der Luft. Krystallform vergl. auch Bartalini (Z. Kryst. **33,** 99).

Rubidiumvanadinalaun $Rb_2V_2(SO_4)_4 + 24H_2O$. Die mit SO_2 reduzirte Lsg. von V_2O_5 in H_2SO_4 wird mit Rb_2SO_4 versetzt und elektrolysirt. Die grüne Lsg. ergibt durchsichtige, bläulich-violette, reguläre Kryst. SG. bez. auf Wasser von 4° bei 20° 1,915. In 100 Thln. Wasser lösen sich bei 10° 2,56 Thle. Konz. Lsgn. sind grün, verdünnte gelb (Piccini, Z. anorg. Ch. **11,** 112; **23,** 441).

Vergleich der Löslichkeit und der Schmelzpunkte der Alaune siehe bei Locke (Am. **26,** 166, 332; Ch. C. **1901,** II, 756, 1109).

Rubidiumpersulfat $Rb_2S_2O_8$ wurde erhalten durch Elektrolyse einer schwefelsauren ges. Rb_2SO_4-Lsg. bei starker Kühlung. Versuchsbedingungen: Anodenoberfläche ca. 1,6 qcm, 0,45 Amp., 8 Volt. Farblose Nadeln. 100 Thle. Wasser von 22,5° lösen 3,4 Thle. $Rb_2S_2O_8$ (Foster und Smith, Am. **21,** 934; Ch. C. **99,** II, 931); wurde von Marshall durch doppelte Umsetzung aus dem NH_4-Salz dargestellt; kryst. monoklin, ist also nicht isomorph mit dem K-Salz (triklin), sondern mit dem NH_4-Salze. Trotzdem bildet es monokline isomorphe Mischungen mit dem K-Salze. Es liegt also Isodimorphie vor (Am. **22,** 48; Ch. C. **1900,** I, 582).

Rubidiumdifluordithionat $Rb_2S_2O_5Fl_2 + 3H_2O$ entspricht vollkommen dem K-Salze (s. d.) (Weinland und Alfa, Z. anorg. Ch. **21,** 43).

Rubidium und Selen.

Saures Rubidiumselenat $RbHSeO_4$. Hygroskop. Kryst.; nicht isomorph mit $RbHTeO_4$ (Norris und Klingmann, Am. **26,** 318; Ch. **1901,** II, 1111).

Trirubidiumdifluorselenat $Rb_3HSe_2O_7Fl_2 + H_2O$, dem K-Salze (s. d.) analog (Weinland und Alfa, Z. anorg. Ch. **21,** 43).

$RbCl . 2SeO_2 + 2H_2O$ kryst. aus einer schwach salzsauren Lsg. von seleniger Säure und RbCl (vergl. unter Selen) (Muthmann und Schäfer, B. **26,** 1008).

$2RbBr . SeBr_4$ aus RbBr, Se und Br. Rothe Kryst. (Lenher, J. Am. Soc. **20,** 555; Ch. C. **98,** II, 658).

Rubidium und Tellur.

Rubidiumtellurat $Rb_2TeO_4 + 3H_2O$. Prismen, lösl. in ca. 10 Thln. kalten Wassers.

$RbHTeO_4 + \frac{1}{2}HO$, lösl. in ca. 20 Thln. kalten Wassers; ist nicht isomorph mit $RbHSeO_4$ (Norris und Klingmann, l. c.).

Rubidiumdifluortellurat $Rb_2TeO_3Fl_2 + 3H_2O$, dem K-Salze analog (s. d.) (Weinland und Alfa, l. c.).

Rubidiumtellurmonojodat $Rb_2O . 2TeO_3 . J_2O_5 + 6H_2O$. Wie das entsprechende K-Salz (s. d.) (Weinland und Prause, B. **33,** 1015; Z. anorg. Ch. **28,** 45).

Rubidium und Stickstoff.

Rubidiumamid $RbNH_2$. Man erh. Rubidium in einem Silberschiffchen auf 200—300° in einem NH_3-Strome, bis die erst entstehende tiefblaue Flüss. entfärbt ist. Kryst. in Tafeln vom S. 285—287° und dest. bei 400° unzersetzt in einem Strome von NH_3-Gas. Durch Wasser tritt heftige Zersetzung zu NH_3 und RbOH ein; Alk. wirkt ebenfalls ein (Titherley, Proc. Ch. Soc. **1896|7,** Nr. 175, 46; Ch. C. **97,** I, 637).

Rubidiumnitrate, saure.

$RbNO_3 . HNO_3$ entsteht durch Sättigen von HNO_3 (SG. 1,42) mit $RbNO_3$ bei gelindem Erh. S. 62°.

$RbNO_3 . 2HNO_3$ entsteht durch Sättigen von HNO_3 (SG. 1,50) mit $RbNO_3$ und Abkühlen unter 0°. S. 39—46°.

$RbNO_3 . 5HNO_3$ (Ditte, Bd. II, 2, S. 238) existirt nach Wells und Metzger nicht (Wells und Metzger, Am. **26,** 271; Ch. C. **1901,** II, 907).

Rubidium und Phosphor.

Monorubidiumphosphat RbH_2PO_4, dargestellt aus RbOH und H_3PO_4. Die Lsg. scheidet über H_2SO_4 grosse, farblose, vierseitige Prismen ab; sehr llösl. in Wasser. Alkohol fällt aus der Lsg. das Salz krystallin. Die Lsg. reagirt sauer.

Dirubidiumphophat $Rb_2HPO_4 + H_2O$. Aus Rb_2CO_3 und H_3PO_4 erhält man beim Eindunsten einen Syrup, der nicht kryst. Versetzt man die konz. Lsg. des Salzes mit konz. NH_3 im Ueberschusse, so fällt ein Rb-Ammoniumphosphat, welches im Vakuumexsiccator NH_3 abgibt und schliesslich das sekundäre Phosphat zurücklässt. Undeutlich ausgebildete, etwas hygroskop. Krystallkörner. Llösl. in Wasser. Die Lsg. reagirt alkalisch.

Trirubidiumphosphat $Rb_3PO_4 + 4H_2O$ wird durch Einwirkung von H_3PO_4 (2 Mol.) auf Rb_2CO_3 (3 Mol.) erhalten. Kryst. beim Eindunsten über H_2SO_4 in undeutlich ausgebildeten, kurzen Prismen; sehr hygroskopisch. Die Lsg. reagirt stark alkalisch.

Rubidiummetaphosphat $RbPO_3$ bildet, durch Erh. des primären Salzes erhalten, ein weisses, auf dem Gebläse nicht schmelzbares Pulver. Ist in Wasser lösl. Die Lsg. reagirt neutral.

Rubidiumpyrophosphat $Rb_4P_2O_7$, durch Erh. des sekundären Phosphats als sehr hygroskop. Schmelze erhalten, deren Lsg. neutral reagirt (v. Berg, B. **34**, 4181).

Monorubidiummonofluorphosphat

$$RbHFlPO_3 + H_2O = P(OH)_3(ORb)Fl$$

gleicht dem entsprechenden K-Salz vollkommen (s. d.) (Weinland und Alfa, B. **31**, 123; Z. anorg. Ch. **21**, 43).

Rubidiumtellurdiphosphat $1{,}5\,Rb_2O \,.\, TeO_3 \,.\, P_2O_5 + 4{,}5\,H_2O$. Undeutliche zu Drusen vereinigte Krystalle (Weinland und Prause, Z. anorg. Ch. **28**, 45).

Rubidiummagnesiumphosphat $RbMgPO_4 + 6H_2O$ fällt zuerst als amorpher Niederschlag, der sich in ein schönes Krystallpulver verwandelt; ist llösl. in verd. HCl, sehr beständig beim Kochen mit Wasser (Erdmann und Köthner, A. **294**, 71).

Rubidium und Kohlenstoff.

Rubidiumperkarbonat $Rb_2C_2O_6$ wird auf elektrolytischem Wege wie das K-Salz (s. d.) erhalten. Weisses, sehr hygroskop. Salz (Constam und v. Hansen, Z. Elektroch. **3**, 137; v. Hansen, ibid. S. 445; Ch. C. **96**, II, 881; **97**, I, 1041).

Saures Rubidiummagnesiumkarbonat $RbHMg(CO_3)_2 + 4H_2O$ aus $RbHCO_3$-Lsg. und $MgCO_3$ bei 60° unter Einleiten von CO_2 erhalten. Derbe, durchsichtige Kryst. (Erdmann und Köthner, A. **294**, 71).

Rubidium und Chrom.

Rubidiumdichromat $Rb_2Cr_2O_7$. Das Salz existirt in drei verschiedenen Formen: 1. rhombisch, orangeroth; 2. triklin, roth; 3. triklin, in der Form von $K_2Cr_2O_7$. 1. und 2. gehen nicht in einander über, vermögen sich aber beide in 3. zu verwandeln.

SG. von 1. 3,021, von 2. 3,125. Die Löslichkeit von 1. und 2. ist bei 14°, 26° und 43° die gleiche. Die Krystalle der einen Form erleiden keine Umwandlung in der ges. Lsg. der anderen Modifikation (!) (Wyrouboff, Bl. Soc. Min. [1881] **4,** 120; [1890] **13,** 302; vergl. auch Bl. [3] **25** [1901] 105; Ch. C. **1901,** I, 495).

R. J. Meyer.

Cäsium.

i. AG. 133; d. AG. 132.

Darstellung von Cs-Verbindungen. Nach Chabrié wird Pollux äusserst fein gepulvert mit der 100fachen Menge HFl aufgeschlossen (C. r. **133,** 295; Ch. C. **1901,** II, 617). — Zur Reinigung von Rohmaterial eignet sich nach Wells bei Gegenwart kleiner Mengen Cs die Fällung desselben als $2CsCl.PbCl_4$. Material von höchster Reinheit erhält man durch Umkryst. von $CsCl_2J$. Zur Abscheidung grösserer Mengen Cs ist die Fällung als $3CsCl.2SbCl_3$ zu empfehlen (Am. **26,** 265; Ch. C. **1901,** II, 907).

Darstellung des Metalls. Erdmann und Menke reduziren CsOH mit Mg. Im Silbertiegel geglühtes CsOH — aus Cs_2SO_4 und $Ba(OH)_2$ — wird mit der Hälfte seines Gewichts Magnesiumpulver in einer schmiedeeisernen Röhre, deren umgebogenes Ende in Paraffin taucht, im Verbrennungsofen im H-Strome langsam fortschreitend zur Rothglut erh. Das met. Cs dest. in das Paraffin (J. Am. Ch. Soc. **21,** 259; Ch. C. **99,** I, 962). — In ähnlicher Weise reduziren Graefe und Eckardt (Z. anorg. Ch. **22,** 158) Cs_2CO_3 mit Mg nach: $Cs_2CO_3 + 3Mg = Cs_2 + 3MgO + C$ im Eisenrohre. — Während bei der Einwirkung von Al auf CsOH (Beketoff, Bd. II, 2, S. 242) nur die Hälfte des Metalles frei wird: $4CsOH + Al_2 = Al_2O_3.Cs_2O + Cs_2 + H_4$, erhält man dasselbe in fast quantitativer Ausbeute, wenn man auf Cs-Aluminat Mg einwirken lässt: $Al_2O_3.Cs_2O + Mg = Al_2O_3.Mg + Cs_2$. Man glüht zu diesem Zwecke CsOH mit Aluminiumhydroxyd und dest. die Masse mit der berechneten Menge Mg im Eisenrohre (Beketoff und Scherbatscheff, Bl. Akad. Petersb. [5] **1** (1894); Ch. C. **95,** I, 145).

Eigenschaften. Cs ist silberweiss, mit einem Stich ins Gelbliche. Entzündet sich an der Luft und im Wasser. SG. nach Menke (J. Am. Ch. Soc. **21,** 420; Ch. C. **99,** II, 12) = 2,40003. Daraus das Atomvolumen 55,3; SG. nach Beketoff und Scherbatscheff (l. c.) 2,366, Atomvolumen 56; nach Eckardt und Graefe (Z. anorg. Ch. **23,** 378) bei 26° (fest) 1,886, bei 27° (flüss.) 1,836, bei 40° (flüss.) 1,8273. Erstarrungspunkt 26,37°, Leitfähigkeit bei 27° 3,63 (Silber = 100); spez. Wärme = 0,04817, Atomwärme für 1 g Cs = 3,73 cal.; Kontraktion beim Erstarren für 1 ccm geschmolzenes Cs = 0,02627 ccm

$= 2,627$ Vol.-%. Vol.-Zunahme beim Schmelzen für 1 g Cs $= 0,01393$ ccm (Eckardt, Wiedem. A. [4] **1**, 790). Wirklicher Ausdehnungskoeffizient zwischen 27 und 100° $= 0,0003948$ für 1° Temperaturzunahme (Eckardt und Graefe). — Ueber den ultrarothen Theil des Spektrums siehe Lehmann (Arch. wiss. Phot. **2**, 216).

Cäsium und Sauerstoff.

Cäsiumoxyd Cs_2O erhält man durch Erwärmen von Cs mit der gerade nöthigen Menge O im Silbertiegel auf 80°. Das Produkt ist frei von Metall und Superoxyd, enthält aber geringe Mengen Silber, welches man durch Erh. mit etwas met. Cs verdrängt.

Eigenschaften. Lösungswärme: $Cs_2O + H_2O = 2\,CsOH$ ..... $+ 72150$ cal. Daraus die Bildungswärme von einem Mol. $Cs_2O = + 99976$ cal. — Cs_2O wird durch H bei gew. T. reduzirt. $2\,Cs_2O + H_2 = 2\,CsOH + Cs_2$. Die Reduktion der Oxyde mit H geht in der Gruppe der Alkalimetalle um so leichter vor sich, je höher das Atomgewicht (Beketoff, Bl. Akad. Petersb. [5] **2**, 247; **3**, 541; Ch. C. **94**, II, 230; **95**, I, 1001).

Cäsiumhydroxyd CsOH. Reaktionswärme: $Cs + H_2O = CsOH + H$.... $+ 51653$ cal., daraus die Bildungswärme eines Mol. CsOH $+ 86063$ cal. (Beketoff).

Cäsium und Chlor.

Cäsiumchlorid CsCl. $\mu_\infty = 144,8$ (25°), Ionenbeweglichkeit (25°) $= 74,6$ (Boltwood, Z. phys. Ch. **22**, 132).

Doppelsalze: **$CsCl \cdot SbCl_5$**, von Setterberg (Oefvers. k. Vetensk. Akad. Förhandl. **1882**, **6**, 27) beschrieben, hat nach Wells und Metzger (Am. **26**, 268; Ch. C. **1901**, II, 905) die Zusammensetzung **$2\,CsCl \cdot SbCl_4$**. Oktaëder, isomorph mit $2\,CsCl \cdot PbCl_4$.

$3\,CsCl \cdot BiCl_3$ und **$3\,CsCl \cdot 2\,BiCl_3$** (Remsen und Brigham, Am. **14**, 179; Wells und Foote, Sill. [4] **3**, 461; Ch. C. **97**, II, 95).

$3\,CsCl \cdot FeCl_3 + H_2O$, rothe Kryst., **$2\,CsCl \cdot FeCl_3 + H_2O$**, rothe Kryst., und **$CsCl \cdot FeCl_3 + \frac{1}{2}H_2O$**, strohgelbe Kryst. (Walden, Sill. [3] **48**, 283; Ch. C. **94**, II, 836).

$3\,CsCl \cdot CoCl_2$, blaue Würfel und Oktaëder; **$2\,CsCl \cdot CoCl_2$**, blaue Tafeln oder Prismen; **$CsCl \cdot CoCl_2 + 2H_2O$**, blaue Tafeln; ausserdem existirt ein rothes Doppelsalz von demselben Typus, welches einen Theil eines Krystallwassers unter Farbenwechsel abgibt.

$CsCl \cdot NiCl_2$, mikroskop. gelbe Kryst. — Diese Doppelsalze werden von Wasser und Alk. zersetzt (Campbell, Sill. [3] **48**, 418; Ch. C. **95**, I, 146).

$2\,CsCl \cdot CrCl_3 + H_2O$ aus der mit HCl ges. Lsg. von CsCl und $CrCl_3$. Violett; verliert bei 160° kein Wasser. Die Lsg. ist grün und scheidet bei Verdunstung oder beim Einleiten von HCl die Verbindung **$2\,CsCl \cdot CrCl_3 + 4\,H_2O$** ab. Grün. Verliert bei 110° 3 Mol. Wasser und

geht in das violette Salz über. In der frisch bereiteten Lsg. des grünen Salzes sind von den 5 Cl-Atomen nur 3 in der Kälte durch $AgNO_3$ fällbar. Diesbezüglich vergl. die Angaben über die Chromchloridhydrate, insbesondere Werner und Gubser (B. **34,** 1589); Wells und Boltwood (Sill. [3] **50,** 249; Z. anorg. Ch. **10,** 181).

$2CsCl . UO_2Cl_2$, durch Einleiten von HCl in die Lsg. der Komponenten erhalten; bildet gelbe Kryst. (Wells und Boltwood l. c.).

$3CsCl . ThCl_4 + 12H_2O$ und **$2CsCl . ThCl_4 + 11H_2O$**. Farblose Kryst. (Wells und Willis, Sill. [4] **12,** 191; Ch. C. **1901,** II, 844).

$2CsCl . MnCl_3$ siehe unter „Cäsium und Mangan“.

Cäsium und Brom.

Cäsiumbromid CsBr kryst., durch doppelte Umsetzung von Cs_2SO_4 mit $BaBr_2$ erhalten, in sehr kleinen, undeutlich ausgebildeten Kryst. (Chabrié, C. r. **132,** 678; Ch. C. **1901,** I, 875). — Lösungswärme pro Mol. — 6300 cal. Bildungswärme des festen Salzes aus den Elementen + 99800 cal. (Beketoff, Bull. Akad. Petersb. **2,** 197; Ch. C. **94,** II, 229).

Doppelsalze: **$2CsBr . SeBr_4$**, ähnlich dem entsprechenden Rb-Salze (s. d.) (Lenher, J. Am. Ch. Soc. **20,** 555; Ch. C. **98,** II, 658).

$2CsBr . FeBr_3 + H_2O$ und **$CsBr . FeBr_3$** (Walden, Sill. [3] **48,** 283; Ch. C. **94,** II, 836).

$3CsBr . CoBr_2$, grüne Würfel und Oktaëder; **$2CsBr . CoBr_2$**, grüne Tafeln oder Prismen; **$CsBr . NiBr_2$**, mikroskop. gelbe Kryst. (Campbell, Sill. [3] **48,** 418; Ch. C. **95,** I, 146).

Cäsium und Jod.

Cäsiumjodid CsJ wird durch doppelte Umsetzung von Cs_2SO_4 mit BaJ_2 erhalten. Kubische, gut ausgebildete Kryst. (Chabrié, C. r. **132,** 678; Ch. C. **1901,** I, 875). Die Lösungswärme pro Mol. beträgt — 8164 cal. Bildungswärme des festen Salzes aus den Elementen + 86564. SG. 4,5227 (Beketoff, Bl. Akad. Petersb. **2,** 197; Ch. C. **94,** II, 229).

Doppelsalze: **$3CsJ . 2SbJ_3$** wurde in rothen oktaëdrischen Kryst. und gelben hexagonalen Tafeln erhalten von Wells und Metzger (Sill. [4] **11,** 451; Ch. C. **1901,** II, 166). — **$3CsJ . 2BiJ_3$** (Wells und Foote, Sill. [4] **3,** 461; Ch. C. **97,** II, 95).

$2CsJ . CoCl_2$, grüne Tafeln oder Prismen (Campbell, Sill. [3] **48,** 418; Ch. C. **95,** I, 146).

Cäsiumperjodat $CsJO_4$. Weisse Platten, wlösl. in kaltem Wasser.

Saures Cäsiumjodatperjodat $CsJO_3 . HJO_4 + 2H_2O$. Weisse Prismen (Wells, Am. **26,** 278; Ch. C. **1901,** II, 908).

Cäsium und Fluor.

Cäsiumfluorid CsFl wird erhalten durch Glühen des mit NH_4Fl gemischten sauren Fluorides. Kubische Kryst.

Saures Cäsiumfluorid CsFl . HFl, erhalten durch Auflösen von Cs_2CO_3 in HFl. Lange hygroskop. Nadeln (Chabrié, C. r. **132,** 678; Ch. C. **1901,** I, 875).

Doppelsalze: Durch Einwirkung von CsFl auf Lösungen von $SbFl_3$ in etwas verd. HFl erhielten Wells und Metzger (Sill. [4] **11,** 451; Ch. C. **1901,** II, 166) folgende Verbindungen: **CsFl . 2 $SbFl_3$**, durchsichtige Nadeln; **CsFl . 3 $SbFl_3$**, Prismen; **CsFl . 7 $SbFl_3$** (?), durchsichtige Tafeln; **CsFl . $SbFl_3$**, Prismen; **2 CsFl . $SbFl_3$**, rhombische Prismen; **CsFl . $SbFl_4OH$**, durchsichtige Nadeln.

CsFl . $TeFl_4$, farblose Nadeln, in Wasser zersetzlich (Wells und Willis, Sill. [4] **12, 190;** Ch. C. **1901,** II, 843).

Cäsiumdifluorjodat $CsJO_2Fl_2$, erhalten durch Verdunsten einer Lsg. von $CsJO_3$ in HFl bei gew. T., besser aus einer Lsg. von $CsJO_3$ und 1 Mol. CsFl in 15%iger HFl; verhält sich wie das entsprechende K-Salz; kryst. rhombisch (Weinland und Lauenstein, Z. anorg. Ch. **30,** 20).

Cäsiumtetrafluordijodat $CsJO_2 . Fl_2 . HJO_2Fl_2 + 2 H_2O$ entsteht aus der Lsg. von Cäsiumbijodat oder -trijodat oder von $CsJO_3$ mit 20- bis 60%iger HFl. Leicht verwitternde Kryst. Aus verd. HFl scheidet sich ein Salz mit höherem Wassergehalt aus (Weinland und Köppen, Z. anorg. Ch. **22,** 256).

Cäsiumfluorperjodat $2 CsJO_4 . 3 HFl + H_2O$ scheidet sich aus einer bei gelinder Wärme hergestellten Lsg. von $CsJO_4$ in 60%iger HFl aus. Glasglänzende, spitzige Kryst. aus HFl (Weinland und Köppen).

Cäsium und Schwefel.

Cäsiumsulfit Cs_2SO_3 wird erhalten durch Einleiten von SO_2 in eine alkohol. Lsg. von Cs_2CO_3, Erh. und Abdest. des Alk. Weisse, llösl. Krystallmasse.

Cäsiumbisulfit $CsHSO_3$ entsteht durch Sättigen einer alkohol. Lsg. von Cs_2CO_3 mit SO_2. Weisse, in Wasser llösl. Kryst. (Chabrié, C. r. **133,** 295; Ch. C. **1901,** II, 617).

Cäsiumsulfat Cs_2SO_4. Axenverhältniss a:b:c = 0,5712:1:0,7531. — SG. bei 20° bez. auf Wasser von 4° 4,2434, bei 60° 4,2218 (Tutton, Z. Kryst. **24,** 1).

Cäsiumalaune.

Cäsiumeisenalaun $Cs_2Fe_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$ wurde durch elektrolytische Oxydation erhalten, wie der entsprechende Rb-Alaun; in Wasser fast unlösl.

Cäsiumkobaltialaun $Cs_2Co_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$, elektrolytisch darstellbar wie der Rubidiumkobaltialaun. Besitzt analoge Eigenschaften (Howe und O'Neal, J. Am. Ch. Soc. **20,** 759; Ch. C. **98,** II, 1118; Locke, Am. **26,** 166; Ch. C. **1901,** II, 756).

Cäsiumindiumalaun $Cs_2In_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$ bildet Oktaëder, verwittert an der Luft, die Lsg. scheidet unterhalb des Siedepunktes Indiumhydroxyd ab. 100 Thle. Wasser lösen bei 16,5° 3,04 Thle. des Alauns (Chabrié und Rengade, C. r. **131,** 1300; **132,** 472; Ch. C. **1901,** I, 249, 774).

Cäsiummanganalaun $Cs_2Mn_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$ erhielt Piccini (Z. anorg. Ch. **17,** 361; **20,** 12) durch Elektrolyse einer schwefelsauren Lsg. von $MnSO_4$ und Cs_2SO_4 in glänzenden, rothvioletten, regufären Oktaëdern. Wird durch Wasser zersetzt, S. bei ungefähr 40°. — Christensen stellt den Alaun aus Manganiacetat, Cs_2SO_4 und H_2SO_4 direkt dar (Z. anorg. Ch. **27,** 329).

Cäsiumtitanalaun $Cs_2Ti_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$ wurde von Piccini (Z. anorg. Ch. **17,** 354) wie der entsprechende Rb-Titanalaun durch Elektrolyse erhalten. Durchsichtige hellroth-violette reguläre Kryst. Eigenschaften wie die der Rb-Verbindung; jedoch ist der Cs-Alaun noch schwerer lösl. Krystallform. Vergl. auch Bartalini (Z. Kryst. **33,** 99).

Cäsiumvanadinalaun $Cs_2V_2(SO_4)_4 + 24 H_2O$ wird erhalten wie der entsprechende Rb-Alaun. Blass violett-rothe, reguläre Kryst. SG. bei 20°, bez. auf Wasser von 4° 2,033, in 100 Thln. Wasser lösen sich bei 10° 0,464 Thle. (Piccini, Z. anorg. Ch. **11,** 113; **13,** 441).

Einen Vergleich der Löslichkeit und der Schmelzpunkte der Alaune siehe bei Locke (Am. **26,** 166; Ch. C. **1901,** II, 756).

Tricäsiumdifluordisulfat $Cs_3HS_2Fl_2O_7 + H_2O$ entspricht dem K- und Rb-Salze (s. d.) (Weinland und Alfa, Z. anorg. Ch. **21,** 43).

Cäsiumhyposulfit $Cs_2S_2O_3$, durch Kochen einer wässerigen Lsg. von Cs_2SO_3 mit S und Eindunsten über H_2SO_4 im Vakuum. Kleine, in Wasser sehr llösl. Nadeln.

Cäsiumdithionat $Cs_2S_2O_6$ aus Cs_2SO_4 und BaS_2O_6. Grosse, farblose, hexagonale Tafeln (Chabrié, C. r. **133,** 295; Ch. C. **1901,** II, 617).

Cäsiummonofluordithionat $Cs_2S_2O_5(OH)Fl + H_2O$ entsteht wie das K-Salz, bildet farblose, kleine Prismen (Weinland und Alfa, Z. anorg. Ch. **21,** 43).

Cäsiumpersulfat $Cs_2S_2O_8$ wird in analoger Weise elektrolytisch dargestellt wie das Rb-Salz (0,32 Amp. und 6 Volt). Farblose Nadeln aus Wasser; 100 Thle. Wasser lösen bei 23° ca. 8,85 Thle. $Cs_2S_2O_8$ (Foster und Smith, J. Am. Ch. Soc. **21,** 934; Ch. C. **99,** II, 931); wurde von Marshall auch durch doppelte Umsetzung aus dem NH_4-Salze erhalten; die krystallographischen Verhältnisse sind vollkommen analog denen des Rb-Salzes (s. d.) (J. Am. Ch. Soc. **22,** 48; Ch. C. **1900,** I, 582).

Cäsium und Selen.

Saures Cäsiumselenat $CsHSeO_4$, flache, sehr hygroskopische Platten (Norris und Klingman, Am. **26,** 318; Ch. C. **1901,** II, 1111).

Cäsium und Tellur.

Saures Cäsiumtellurat $CsHTeO_4 + \frac{1}{2}H_2O$. Kleine, kubische Kryst. Lösl. in ungef. 30 Thln. Wasser. Nicht isomorph mit $CsHSeO_4$ (Norris und Klingman l. c.).

Cäsium und Stickstoff.

$CsNO_3 . HNO_3$, S. 100°, und **$CsNO_3 . 2HNO_3$**, S. 32—36°, wurden unter gleichen Bedingungen erhalten wie die entsprechenden sauren Rb-Nitrate (s. d.) (Wells und Metzger, Am. **26,** 271; Ch. C. **1901,** II, 907).

Doppelsalze: **$CsNO_3 . Fe(NO_3)_3$**, hellgelbe, zerfliessliche Kryst., S. 33—36°; **$2CsNO_3 . Bi(NO_3)_3$**, prismatische Kryst., S. 102° (Wells, Am. **26,** 278; Ch. C. **1901,** II, 908).

Cäsium und Phosphor.

Monocäsiumphosphat CsH_2PO_4 wird erhalten aus Cs_2CO_3 (½ Mol.) und H_3PO_4 (1 Mol.) beim langsamen Verdunsten der Lsg. Glasglänzende, tafelförmige Kryst. Ziemlich llösl. in Wasser mit stark saurer Reaktion.

Dicäsiumphosphat $Cs_2HPO_4 + H_2O$ durch Mischen äquimolekularer Mengen von Cs_2CO_3 und H_3PO_4 in wässeriger Lsg. Der nach dem Einengen zurückbleibende Syrup scheidet im Exsiccator das Salz mikrokrystallin. ab. In Wasser sehr llösl. Die Lsg. wird im Gegensatz zum Rb-Salz durch NH_3 nicht gefällt.

Tricäsiumphosphat $Cs_3PO_4 + 5H_2O$, dargestellt wie das Rb-Salz, bildet kleine zerfliessliche Kryst., deren Lsg. alkalische Reaktion zeigt.

Cäsiummetaphosphat wird durch Glühen des primären Phosphats auf dem Gebläse als weisse, sehr schwer schmelzbare Masse erhalten, die sich in Wasser mit schwach saurer Reaktion löst.

Cäsiumpyrophosphat $Cs_4P_2O_7$, durch Glühen des sekundären Salzes gewonnen, stellt eine sehr hygroskopische, glasige Masse dar, deren wässerige Lsg. alkalisch reagirt (v. Berg, B. **34,** 4184).

Monocäsiummonofluorphosphat $CsHFlPO_3 + H_2O = P(OH)_3(OCs)Fl$, erhalten aus dem Trockenrückstande einer Lsg. von 2 Mol. Cs_3PO_4 und 1 Mol. Cs_2CO_3 mit 40%iger HFl; entspricht in Krystallform und Eigenschaften dem K-Salze (s. d.) (Weinland und Alfa, Z. anorg. Ch. **21,** 43).

Cäsium und Chrom.

Cäsiumchromat Cs_2CrO_4, erhalten durch doppelte Umsetzung von Ag_2CrO_4 mit CsCl. Lange hellgelbe Nadeln (Chabrié, C. r. **132,** 678; Ch. C. **1901,** I, 875).

Cäsiumbichromat $Cs_2Cr_2O_7$ kryst. beim Eindampfen einer wässerigen Lsg. von Cs_2CrO_4 und CrO_3. Kleine glänzende hellrothe Kryst. (Chabrié).

Cäsium und Mangan.

2 CsCl . MnCl$_3$ wird erhalten durch Einleiten von gasförmiger HCl in eine mit Eisessig reduzirte Lsg. von $CsMnO_4$. Brauner, krystallin., sehr zersetzlicher Niederschlag (R. J. Meyer und Best, Z. anorg. Ch. **22,** 187).

Cäsiumpermanganat $CsMnO_4$ wird erhalten durch doppelte Umsetzung von $AgMnO_4$ mit CsCl; lange glänzende, dem $KMnO_4$ ähnliche Nadeln, aber sehr zersetzlich (R. J. Meyer und Best).

R. J. Meyer.

Ammonium.

Ammoniumamalgam. Darstellung. Ammoniumamalgam lässt sich rein und in beständigem Zustande durch Einw. von NH_4J auf Natriumamalgam gewinnen, das in flüss. NH_3 gel. ist. Bei — 39° beständige, metallische Masse, die sich bei höherer T. allmählich zersetzt und bei + 15° das 25—30fache ihres ursprünglichen Volums einnimmt. Als Zersetzungsprodukte erhält man 2 Vol. NH_3 auf 1 Vol. H (Moissan, C. r. **133,** 803; Ch. C. **1902,** I, 13).

Natur des Ammoniumamalgams. Die Frage, ob im Ammoniumamalgam ein den Alkalimetallen vergleichbarer Körper vorhanden sei, wurde von Coehn (Z. anorg. Ch. **25,** 430) im Anschluss an Versuche von Le Blanc (Z. phys. Ch. **5,** 19) durch Messung des kathodischen Zersetzungspunktes von Ammoniumsalzen zu beantworten gesucht. Dieser Punkt liegt bei 1,24 Volt in völliger Analogie mit den Alkalimetallen. Bezüglich des Reduktionsvermögens des Ammoniumamalgams stellte Coehn fest, dass ein solches — entgegen den Angaben von Landolt (siehe II, 2, S. 250) — sich nachweisen lässt, wenn man unter starker Kühlung bereitetes NH_4-Amalgam in eine auf 0° gekühlte $CuSO_4$-Lsg. einträgt, wobei die Bildung von Cu-Amalgam zu beobachten ist, genau wie bei Anwendung von K-Amalgam. — Die Bildung eines Ammoniumamalgams bei der Behandlung von Na-Amalgam mit NH_4Cl-Lsg. oder bei der Elektrolyse von NH_4Cl-Lsg. mit Hg als Kathode wird auch durch die Versuche von Pocklington (Z. Elektroch. **5,** 139) bestätigt; vergl. auch Proude und Wood (Ch. N. **73,** 54; Ch. C. **96,** I, 639). — Bei der Elektrolyse von NH_4-Salzen in flüss. NH_3 bildet sich nicht freies NH_4, wie Ruff (B. **34,** 2604) und Moissan (C. r. **133,** 713, 715; Ch. C. **1901,** II, 1297) nachgewiesen haben. KJ in flüss. NH_3 zersetzt sich bei der Elektrolyse (110 Volt und 0,4—0,7 Amp.) bei — 70° unter Abscheidung von K am negativen Pole. Dasselbe tritt als $K . NH_3$ in kupferfarbenen Tröpfchen auf und löst sich dann mit blauer Farbe, während am positiven Pole NH_4J und J entstehen. Dann tritt unter Entfärbung eine sekundäre Zersetzung nach: $KNH_3 + NH_4J = KJ + NH_3 + H$ auf. Die Elektrolyse von NH_4J in flüss. NH_3 ergibt bei — 70 bis 95° am negativen Pole Wasserstoffentwickelung, am positiven Jodabscheidung. Eine Einwirkung des Halogens auf NH_3 unter N-Entwickelung findet

bei diesen tiefen T. nicht statt. Wenn also NH_4 bei — 95° überhaupt existenzfähig ist, so dissociirt es sofort in NH_3 und H. Drucksteigerung bis zu 60 Atm. ändert das Resultat nicht (Ruff). Analoge Beobachtungen machte Moissan bei der Elektrolyse von NH_4Cl in flüss. NH_3 mit 115 Volt und 30 Amp. bei — 60 bis — 80°. Auch bei der Einwirkung von NH_4Cl auf $Ca(NH_3)_4$ oder $LiNH_3$ bei — 100° tritt H-Enwickelung auf; ebenso liefert die Einwirkung von flüss. H_2S auf Calcium- oder Lithiumammonium kein freies NH_4, sondern neben den Sulfiden NH_3 und H (Moissan, C. r. **133,** 771; Ch. C. **1901,** II, 1331).

Ueber die Einw. von Metallen auf die Beständigkeit des Ammoniumamalgams siehe Michaud (Am. **16,** 488; Ch. C. **95,** I, 145).

Ammonium und Sauerstoff.

Ammoniumsuperoxyd $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2$. Eine ätherische Lsg. von wasserfreiem H_2O_2 wird mit einer auf — 18 bis — 20° abgekühlten, ges. Lsg. von NH_3 in Aether versetzt und auf ungefähr — 40° abgekühlt. Es scheidet sich eine krystallin. Masse ab. Krystallform: regulär. Zerfällt bei niedriger T. theilweise in NH_3 und H_2O_2, bei gew. T. nach: $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 = 2NH_4OH + O_2$. Salpetrige Säure bildet sich dabei spurenweise. Dagegen entsteht in wässeriger Lsg. neben O Ammoniumnitrit, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lsg. ist. — Von Hydraten wurden beobachtet: $(NH_4)_2O_2 + H_2O_2 + H_2O$ und $(NH_4)_2O_2 + 2H_2O_2 + 10H_2O$ (Melikoff und Pissarjewski, B. **30,** 3144; **31,** 152, 446; Z. anorg. Ch. **18,** 89; J. russ. phys.-chem. G. **30,** 475).

Ammonium und Chlor.

Ammoniumchlorid NH_4Cl. SG. bei 19° 1,522 (Schiff und Monsacchi), bei 22° 1,532 ± 0,001 (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53); löst sich in Wasser unter Dilatation auf.

SG. der Lsgn. bei 19°	1,0846	1,0714	1,0579	1,0498	1,0293	1,0145 ccm
Prozentgehalt derselben	30	25	20	15	10	5
Ausdehnung für 100 g der Lsg.	2,381	1,794	1,266	0,817	0,444	0,1445

(Schiff und Monsacchi, Z. phys. Ch. **21,** 277). Mischbarkeit der Kryst. von NH_4Cl mit KCl s. d. (Krickmeyer).

NH_4Br_2J siehe Jackson und Derby (Am. **24,** 15; Ch. C. **1900,** II, 560).

Ammoniumperchlorat $NH_4.ClO_4$. Darstellung. Um die Bildung von NaCl zu vermeiden, das bei der Umsetzung von $NaClO_4$ mit NH_4Cl entsteht und schwer zu entfernen ist, empfiehlt Aloisi (D.R.P. 103993; Ch. C. **99,** II, 813) NH_4NO_3, Miolati Ca- oder Mg-Perchlorat anzuwenden (D.R.P. 112682; Ch. C. **1900,** II, 462).

Ammonium und Brom.

Ammoniumbromid NH_4Br. SG. bei 20^0 2,3956, löst sich wie NH_4Cl und NH_4NO_3 unter Dilatation in Wasser auf (Schiff und Monsacchi, Z. phys. Ch. **21**, 277; Ch. C. **97**, I, 7).

Ammonium und Jod.

Ammoniumjodid NH_4J. SG. bei 15^0 2,5168, löst sich in Wasser nicht unter Dilatation auf wie NH_4Cl, NH_4Br und NH_4NO_3 (s. d.), sondern wie die Mehrzahl der Salze unter Kontraktion (Schiff und Monsacchi).

Ammoniumtrijodid NH_4J_3 kryst. rhombisch und ist isomorph mit den Trijodiden der Alkalimetalle (Wheeler, Barnes und Pratt, Am. **19**, 672; Ch. C. **97**, II, 586).

Ammonium und Fluor.

Ammoniumdifluoroxyjodat $NH_4JO_2Fl_2$ entsteht und verhält sich wie das entsprechende K-Salz; kryst. rhombisch und ist isomorph mit jenem (Weinland und Lauenstein, B. **30**, 866).

Ammonium und Schwefel.

Ammoniumsulfid $(NH_4)_2S$ lässt sich nach Bloxam frei von NH_4HS nur darstellen durch Vereinigung von H_2S und NH_3 im gasförmigen Zustande bei -18^0. Ist hierbei NH_3 im Ueberschusse zugegen, so entsteht eine sehr flüchtige und stark giftige Verbindung $\mathbf{(NH_4)_2S \cdot 2NH_3}$.

Ammoniumsulfhydrat NH_4HS. Bei der üblichen Darstellungsweise durch Einleiten von H_2S in stärkere NH_3-Lsgn. entsteht ein Gemenge von NH_4HS und $(NH_4)_2S$. NH_4HS erhält man rein nur beim Einleiten von H_2S in verd. NH_3-Lsg. unter Luftabschluss.

Polysulfide. Bloxam stellte folgende Verbindungen dar: $\mathbf{(NH_4)_2S_3}$, $\mathbf{(NH_4)_2S_4}$, $\mathbf{(NH_4)_2S_5}$, $\mathbf{(NH_4)_2S_7}$, $\mathbf{(NH_4)_2S_9}$, ausserdem: $\mathbf{(NH_4)_4S_7 + 4H_2O}$, $\mathbf{(NH_4)_4S_9 + 3\frac{1}{2} H_2O}$ (Bloxam, Soc. **67**, 277; Ch. C. **95**, I, 946).

Ammoniumhydrosulfit $(NH_4)_2S_2O_4$ und $NH_4HS_2O_4$. Eine Lsg. von NH_4HSO_3 wird mit NH_3 abgesättigt und unter Luftabschluss mit Zinkspähnen behandelt. Es scheidet sich $ZnSO_3 \cdot 2NH_3$ ab, während $(NH_4)_2S_2O_4$ und $NH_4HS_2O_4$ in Lsg. bleiben (Prud'homme, Bl. Soc. Mulh. **70**, 216; Ch. C. **1900**, I, 91). (Vergl. unter Natriumhydrosulfit.)

Ammoniumsulfit $(NH_4)_2SO_3$ sublimirt im N-Strome im wasserfreien Zustande unzersetzt bei etwa 150^0; ebenso verhält sich das

Ammoniumpyrosulfit $(NH_4)_2S_2O_5$ (Divers und Ogawa, Proc. Soc. **16**, 39; Soc. **77**, 335; Ch. C. **1900**, I, 651).

Ammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4$. Ueber die Einwirkung von Metallen siehe bei Hodgkinson und Bellairs (Ch. N. **71**, 280) und Smith (Ch. Soc. Ind. **14**, 629; Ch. C. **95**, II, 209, 563).

Ammoniumnatriumsulfat hat nach Watson Smith (Ch. Soc. Ind. **15**, 3; Ch. C. **96**, I, 684) die Zusammensetzung $NH_4NaSO_4 + 3H_2O$ (nicht $2H_2O$).

Ammoniumpersulfat $(NH_4)_2S_2O_8$. Die Lsg. des Salzes in konz. NH_3 entwickelt auf Zusatz von wenig $AgNO_3$ unter starker Erwärmung N; $3(NH_4)_2S_2O_8 + 8NH_3 = 6(NH_4)_2SO_4 + N_2$. Ohne NH_3 tritt bei Gegenwart von geringen Mengen Ag_2SO_4 neben $(NH_4)_2SO_4$ auch HNO_3 auf. Die Silbersalze wirken also stark katalytisch (Marshall, Proc. Soc. Edinb. **23**, 163; Ch. C. **1901**, I, 559).

Ammoniumothiosulfat $(NH_4)_2S_2O_3$ zersetzt sich bei etwa 150° fast vollständig (Divers und Ogawa, Proc. Soc. **16**, 39; Soc. **77**, 335; Ch. C. **1900**, I, 651). Die Elektrolyse der Lsg. ergibt an der Kathode nur Sulfid, an der Anode entstehen S, H_2SO_4, H_2SO_3, Trithionsäure und Tetrathionsäure (Pierron, Bl. **21**, 477; Ch. C. **99**, II, 87).

Ammoniumtrithionat $(NH_4)_2S_3O_6$ wird aus dem K-Salze mit H_2SiFl_6 und NH_3 erhalten. Sehr zerfliesslich und unbeständig; zersetzt sich oberhalb 150° in SO_2, S und $(NH_4)_2SO_4$ (Divers und Ogawa, Proc. Soc. **16**, 39; Soc. **77**, 335; Ch. C. **1900**, I, 651).

Ammonium und Selen.

Ammoniummonofluorselenat $(NH_4)_2SeO_3(OH)Fl$ wird wie das K-Salz erhalten und ist diesem ähnlich (Weinland und Alfa, Z. anorg. Ch. **21**, 43).

Ammonium und Tellur.

Ammoniumtellurmonojodat $(NH_4)_2O . 2TeO_3 . J_2O_5 + 6H_2O$ (siehe das K-Salz). Rhombische Prismen, isomorph mit dem K-Salze. Ausserdem existirt ein triklines Salz mit $8H_2O$ (Weinland und Prause, B. **33**, 1015; Z. anorg. Ch. **28**, 45).

Ammonium und Stickstoff.

Ammoniumhyponitrit $NH_4HN_2O_2$ wird erhalten aus der absolutätherischen Lsg. der untersalpetrigen Säure durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas unter Kühlung; bildet weisse, in Wasser mit alkal. Reaktion llösl. Kryst., schmilzt bei 64—65° unter stürmischer Zersetzung (Hantzsch und Kaufmann, A. **292**, 317).

Ammoniumnitrit NH_4NO_2. Die Reindarstellung aus $(NH_4)_2CO_3$ und nitrosen Dämpfen durch Behandlung des Einwirkungsproduktes mit Alk. und Ae. siehe Sörensen (Z. anorg. Ch. **7**, 33). — Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumnitrits in wässeriger Lsg. nach $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$ siehe Arndt (Z. phys. Ch. **39**, 64). — Die Zersetzung in wässeriger Lsg. wird durch den Zusatz gleichioniger

Salze beschleunigt (Angeli und Boeris, G. **22,** II, 349); vergl. Wegscheider (Z. phys. Ch. **36,** 543).

Ammoniumnitrat NH_4NO_3. SG. bei 23° 1,6973. Das Salz löst sich, ebenso wie NH_4Cl, unter Dilatation in Wasser auf und zwar ist die Ausdehnung bei einer 7%igen Lsg. am kleinsten:

SG. der Lsgn. bei 23°	1,2955	1,8276	1,1175	1,0860	1,0559	1,0260	1,0330
Prozentgehalt	63	42	28	21	14	7	4
Ausdehnung für 100 g der Lsg.	2,9796	1,7182	0,8117	0,5151	0,2417	0,1162	0,1764

In Methylalk. löst sich NH_4NO_3 unter Kontraktion. 1 Thl. löst sich bei 14° in 6,14 Thle. und in 21,5 Thle. Aethylalk. von 99,5% (Schiff und Monsacchi, Z. phys. Ch. **21,** 277; Ch. C. **97,** I, 7). Löslichkeit von NH_4NO_3 in flüss. NH_3 siehe Franklin und Kraus (Am. **20,** 836; Ch. C. **99,** I, 331). Ueber die Einwirkung von Metallen auf NH_4NO_3 siehe unter Ammoniumsulfat. — Aenderung des Umwandlungspunktes durch Zusatz von KNO_3 Müller (Z. phys. Ch. **31,** 354).

Ammoniumnitrat und NH_3 (II, 2, S. 273). Die Flüss., die durch Einwirkung von NH_3 auf NH_4NO_3 entsteht, ist oberhalb —40° als eine Lsg. des Salzes in flüss. NH_3 zu betrachten. Unterhalb —40° tritt die Verbindung $NH_4NO_3 . 3NH_3$ auf, die wahrscheinlich bis —80° beständig ist (Kuriloff, Z. phys. Ch. **25,** 107; Divers, ibid. **26,** 430).

Ammoniumsalze von Stickstoff-Schwefel-Säuren.

Durch Einwirkung von trockenem NH_3-Gas auf trockenes SO_2-Gas unter Kühlung entstehen nach Schumann (Z. anorg. Ch. **23,** 43) zwei Verbindungen und zwar bei Ueberschuss von SO_2 eine gelbe der Zusammensetzung $\mathbf{NH_3 . SO_2}$, die sich in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüss. löst, bei Ueberschuss von NH_3 eine rothe $\mathbf{(NH_3)_2SO_2}$. Die frisch bereitete wässerige Lsg. beider Substanzen enthält neben NH_4-Salzen die Säuren: H_2SO_4, H_2SO_3, $H_2S_2O_3$, Trithionsäure und Pentathionsäure. Divers (Proc. Ch. Soc. **16,** 104; Ch. C. **1900,** I, 1259) hält die von Schumann beschriebenen Produkte nur für Gemische von Zersetzungsprodukten des Ammoniumamidosulfits.

Ammoniumamidosulfit $NH_2 . SO_2NH_4$ entsteht wahrscheinlich beim Einleiten von SO_2 in eine gekühlte Lsg. von NH_3 in Aether. Farblos, in der Luft unbeständig, löst sich in absol. Alk. zu Aethylammoniumsulfit. Unter den Zersetzungsprodukten des Ammoniumamidosulfits befindet sich eine Säure $H_4N_2S_2O_3$, deren NH_4-Salz $NH_4H_3N_2S_2O_3$ (Divers und Ogawa, Proc. Soc. **16,** 38; Soc. **77,** 327; Ch. C. **1900,** I, 651).

Ammoniumimidosulfit $(NH_4SO_2)_2NH$. Ammoniumamidosulfit wird bei höchstens 35° im H- oder N-Strome zersetzt, der Rückstand mit 90%igem Alk. gel. Aus der Lsg. scheiden sich Kryst. des Imidosulfits ab, die mit 95%igem Alk. gewaschen werden. Dünne zerfliessliche Prismen, geben NH_3 ab. Daneben entsteht eine krystallin. Verbindung $4NH_3 . 5SO_2$ (Divers und Ogawa, Proc. Ch. Soc. **16,** 113; **17,** 163; Ch. C. 1900, II, 10; 1901, II, 389; Soc. **79,** 1099; Ch. C. **1901,** II, 972).

Ammoniumhydroxyamidosulfonat $NH(OH)SO_3H . NH_3$. Das K-Salz (Raschig) wird in das Ba-Salz und dieses mit $(NH_4)_2SO_4$ in das NH_4-Salz übergeführt. Krystallinische, zersetzliche Masse, isomer — auch nach der kryoskop. Molekulargewichtsbestimmung — mit Hydroxylaminamidosulfonat $NH_2SO_3HNH_3O$ und mit Hydrazinsulfat $NH_2H_4 . H_2SO_4$ (Sabanejeff, Z. anorg. Ch. **17,** 480).

Ueber die Zersetzung der Hydroxyamidosulfonate mit $CuSO_4$ (Divers und Haga, Proc. Ch. Soc. **16,** 147; Soc. **77,** 978; Ch. C. **1900,** II, 365).

Ammoniumnitrilosulfat hat nach Divers und Haga (Proc. Ch. Soc. **17,** 163; Soc. **79,** 1093; Ch. C. **1901,** II, 389, 572) die Zusammensetzung $N(SO_3NH_4)_3 + 2H_2O$.

Ammonium und Phosphor.

Ammoniumphosphit, saures, $NH_4H_2PO_3$ (II, 2, S. 274), ist isomer mit Hydroxylaminhypophosphit (s. d.) (Sabanejeff, B. **30,** 285).

Ammoniumsubphosphat $(NH_4)_2H_2P_2O_6$ (Salzer, II, 2, S. 274), S. 170°, ist isomer mit saurem Hydrazinphosphit $N_2H_4(H_3PO_3)_2$ (Sabanejeff, Z. anorg. Ch. **17,** 480).

Diammoniumphosphat $(NH_4)_2HPO_4$ geht beim Erh. auf 150° zunächst in $NH_4H_2PO_4$, dann in $(NH_4)_2H_2P_2O_7$ über; daneben entsteht etwas Trimetaphosphat. Selbst bei 350—360° enthält die Schmelze noch NH_3. Unlösl. Ammoniummetaphosphat bildet sich nicht (v. Knorre, Z. anorg. Ch. **24,** 369).

Monoammoniumphosphat $NH_4H_2PO_4$. SG. bei 19° 1,803 $\pm$ 0,001. Ueber die Mischbarkeit mit KH_2PO_4 siehe unter diesem (Krickmeyer, Z. phys. Ch. **21,** 53).

Ammoniumnatriumphosphat $NH_4 . NaHPO_4 + 4H_2O$ (Phosphorsalz) geht bei 200° in saures Pyrophosphat über, die Bildung des unlösl. Natriummonometaphosphats beginnt bei 245°, die des lösl. Trimetaphosphats bei 240° (v. Knorre, Z. anorg. Ch. **24,** 369). Siehe auch Mononatriumphosphat.

Ammoniumphosphojodat $4(NH_4)_2O . P_2O_5 . 18J_2O_5 + 12H_2O$, wie das K-Salz erhalten. Prismen (Chrétien).

Ammoniummetaphosphat und **Trimetaphosphat** siehe v. Knorre l. c.

Ammoniumdimetaphosphat $(NH_4)_2P_2O_6$ (Lindboom, II, 2, S. 277) ist isomer und hat dieselbe Molekulargrösse wie Hydrazinsubphosphat $N_2H_4 . H_4P_2O_6$ (Sabanejeff, Z. anorg. Ch. **17,** 480).

Ammoniumamidophosphat, saures, $NH_2PO(OH)_2$ (Stokes). Krystallin. Pulver, zersetzt sich bei ca. 120°, ist isomer mit Hydrazinphosphit $N_2H_4H_3PO_3$ (Sabanejeff l. c.).

Ammoniumtellurdiphosphat $2(NH_4)_2O . TeO_3 . P_2O_5 + 4H_2O$. Ungleich vierseitige dicke, trikline Platten. Llösl. in Wasser, die Lsg. reagirt alkalisch (Weinland und Prause, Z. anorg. Ch. **28,** 45).

Ammoniumtellurtriphosphat $4(NH_4)_2O . 2TeO_3 . 3P_2O_5 + 11H_2O$. Flache Prismen und derbe Platten. Monoklin. Die Lsg. reagirt schwach sauer (Weinland und Prause).

Ammoniumsalze der **Trimetaphosphimsäure** und der **Tetrametaphosphimsäure** (Stokes, Am. **18,** 629, 780; Ch. C. **96,** II, 965; **97,** I, 14).

Ammoniumtrimetaphosphimat $(NH_4)_3H_3P_3N_3O_6 + H_2O$ wird erhalten durch Neutralisiren der freien Säure mit NH_4OH oder durch doppelte Umsetzung des Ba- oder Ag-Salzes. Die Lsg. lässt auf Zusatz von Alk. perlmutterglänzende Schuppen kryst.

Ammoniumtetrametaphosphimat $(NH_4)_4H_4P_4N_4O_8$ wird erhalten durch Behandeln der freien Säure mit starkem Ammoniak oder durch Fällen der verd. ammoniakal. Lsg. mit Alk. Monokline Prismen, llösl. in Wasser. Durch Ansäuern der Lsg. mit Essigsäure erhält man das Salz $(NH_4)_2H_6P_4N_4O_8$. Ueber diese Salze siehe die freien Säuren.

Ammonium und Arsen.

Ammoniumorthoarsenit $(NH_4)_3AsO_3$ (?) wurde von Stavenhagen durch Digeriren von As_2O_3 mit alkohol. NH_3 als dickflüss. gelbe Masse erhalten (J. pr. **51,** 1; Ch. C. **95,** I, 676).

Tertiäres Ammoniummonosulfoxyarseniat $(NH_4)_3AsO_3S + 3H_2O$ wird durch Erh. einer mässig konz. Ammoniumarsenitlsg. mit S unter Druck im Wasserbade erhalten. Durch fraktionirte Fällung mit alkohol. Ammoniak wird das beim Erkalten abgeschiedene Salz von Ammoniumarseniat und -sulfarseniat getrennt. Nadeln oder Blättchen. Verliert an der Luft NH_3 und geht dabei wahrscheinlich in primäres Ammoniumsalz über (Weinland und Rumpf, B. **29,** 1008; Z. anorg. Ch. **14,** 42).
Mc Cay, welcher dem Salz 4 Mol. Krystallwasser zuschreibt, erhielt dasselbe durch Verschmelzen von As_2O_3 mit S, Auslaugen mit NH_3 und Fällung mit Alk. als Oel, das in der Kälte krystallin. erstarrte (Mc Cay, B. **34,** 2166).

Sekund. Ammoniummonosulfoxyarseniat NH_4HAsO_3S wurde von Mc Cay aus der Mutterlauge des tertiären Salzes erhalten.

Ammoniumtellurdiarseniat $2(NH_4)_2O \cdot TeO_3 \cdot As_2O_5 + 4H_2O$. Trikline Kryst. Isomorph mit dem entsprechenden Phosphat.

Ammoniumtellurtriarseniat $4(NH_4)_2O \cdot 2TeO_3 \cdot 3As_2O_5 + 11H_2O$. Die Kryst. sind isomorph mit dem entsprechenden Phosphat (Weinland und Prause, Z. anorg. Ch. **28,** 45).

Ammonium und Antimon.

Ammoniumsulfantimonit $(NH_4)_3SbS_3$ entsteht durch Behandlung von Sb_2S_3 (1 Mol.) mit einer konz. Lsg. von $(NH_4)_2S$ (3 Mol.); wird aus der Lsg. mit Alk. als weisses Pulver gefällt (Pouget, C. r. **126,** 1144; Ch. C. **98,** I, 1094).

Ammoniummetasulfantimonit NH_4SbS_2 bleibt nach Pouget (l. c.) bei der Darstellung des normalen Salzes ungelöst. Gelbe Krystalle, die leicht in die rothen der Verbindung $(NH_4)_2Sb_4S_7$ übergehen. — Stanek (Z. anorg. Ch. **17,** 117) erhielt aus Antimonit und Schwefel-

ammonium dünne gelbe, vierseitige, violett fluorescirende Nadeln oder Blättchen der Zusammensetzung $NH_4SbS_2 + 2H_2O$.

Ammoniumpyrosulfantimonit $(NH_4)_2Sb_4S_7$ wird erhalten durch Erh. von $NH_4SbS_2 + 2H_2O$ auf 105° oder von Sb_2S_3 mit farblosem Schwefelammonium auf 150°. Rothe, mikroskop. Nadeln. An der Luft beständig (Stanek l. c.).

Ammoniumsulfantimoniat $(NH_4)_3SbS_4$ wird durch Einwirkung von rothem Schwefelammonium auf ein Gemisch von Antimonit und Schwefel und Zusatz von Alk. zur Lsg. gefällt. Der krystallin. Niederschlag wird aus siedendem farblosen Schwefelammonium umkryst. Fast weisse, undurchsichtige, glänzende kleine Kryst. Zersetzen sich an der Luft und mit Wasser. Die Lsg. mit Sb_2S_5 auf 150° erh. ergibt $(NH_4)_2Sb_4S_7$. — Das Hydrat $(NH_4)_3SbS_4 + 4H_2O$ bildet Aggregate farbloser nadelförmiger Kryst. (Stanek l. c.).

$2NH_4Cl . SbCl_4OH . SbCl_5$ $= NH_4SbCl_6 . SbCl_5(OH)NH_4$, wie das entsprechende K-Salz (s. d.) (Weinland und Schlegelmilch, B. **34**, 2633).

Ammonium und Kohlenstoff.

Ammoniumcyanid NH_4CN. Bildung beim Ueberleiten von NH_3, H und N über Kohle, welche auf 1100° erh. ist (Lance, C. r. **124**, 819; vergl. Lance und de Bourgade D.R.P. 100775; Ch. C. **99**, I, 766).

Ammoniumcyanat NH_4CNO. Darstellung in reinem Zustande nach Walker und Wood (Proc. Soc. **14**, 108; **15**, 209; Ch. C. **98**, I, 1293; **1900**, I, 107): HCN und NH_3, beide in wasserfreiem Aether, werden mit einander gemischt und auf —20° abgekühlt. Gelatinöser Niederschlag, der zu einer weissen Masse eintrocknet. Bei 60° beginnt die Umwandlung in Harnstoff, die zwischen 76 und 89° vollständig ist. Die mol. Umwandlungswärme im festen Zustande beträgt 49 Cal., in Lsg. 75 Cal. — Ueber die Umwandlung in Harnstoff siehe auch Walker und Hambly (Ch. N. **72**, 46; Soc. **67**, 709; Ch. C. **95**, II, 441) und Fenton (Ch. N. **72**, 46; Ch. C. **95**, II, 442).

Ammonium und Zinn.

Ammoniumsulfostannat $(NH_4)_2SnS_3 + 3H_2O$. Farbloses Schwefelammonium wird mit SnS_2 ges., die Lsg. mit dem gleichen Vol. Schwefelammonium verd. und mit Alk. vermischt. Dünne, gelbe Täfelchen. — Das Hydrat $(NH_4)_2SnS_3 + 7H_2O$ kryst. in langen, perlmutterglänzenden Nadeln (Stanek, Z. anorg. Ch. **17**, 117).

Hydroxylaminsalze.

Hydroxylaminchlorhydrat $NH_3O . HCl$. SG. bei 17° 1,676. Löst sich bei 17° in 1,2 Thln. Wasser. Bei der Bildung verd. Lsgn. findet Kontraktion, bei der Bildung konz. Lsgn. Dilatation statt:

SG. der Lsgn. bei 17°:	1,1852;	1,1260;	1,0888;	1,0616;	1,0437;	1,0303;	1,0214;	1,0147
Prozentgehalt derselben:	40	28	20	14	10	7	5	3,5
Kontraktion für 100 g der Lsg.:	— 0,423	— 0,006	+ 0,192	+ 0,259	+ 0,261	+ 0,231	+ 0,197	+ 0,145
	Dilatation		Kontraktion					

(Schiff und Monsacchi, Z. phys. Ch. **21**, 277).

Das Chlorhydrat wird durch alkalische Lsgn. von Hypochloriten unter N-Entwickelung zersetzt (Oechsner de Coninck, C. r. **126**, 1042; Ch. C. **98**, I, 1019).

Hydroxylaminperchlorat $NH_3O . HClO_4$ aus verd. $HClO_4$ und salzsaurem Hydroxylamin. Grosse, sehr hygroskop. Kryst. (Häussermann in R. Meyer's Jahrb. **1897**, S. 303 Anm.).

Hydroxylaminjodhydrat. 1. Neutral. $NH_3O . HJ$ wird erhalten aus äquimolekularen Mengen NH_2OH und HJ durch Einengen im Vakuum bei höchstens 26°. Hellgelbe Nadeln. Zersetzen sich bei 83—84° explosionsartig (Wolffenstein und Groll, B. **34**, 2417).

2. Basisch. $(NH_3O)_3HJ$ und $(NH_3O)_2HJ$ entstehen aus NH_3O und CH_3J oder HJ in methylalkohol. Lsg. Weisse glänzende Blättchen aus Alk. S. 103—104° (Piloty und Ruff, B. **30**, 1656; Dunstan und Goulding, Soc. **69**, 839; Ch. N. **73**, 196; Ch. C. **96**, I, 1221).

Hydroxylaminsulfat $(NH_3O)_2 . H_2SO_4$. Man erhält das Salz in guter Ausbeute, wenn man $NaNO_2$ etwas unter 0° mit $NaHSO_3$ behandelt und die Lsg. des entstandenen Na-Salzes der Hydroxylamindisulfosäure (siehe Bd. II, 1, S. 76 u. 77) durch zweitägiges Erwärmen auf 90—95° in Hydroxylaminsulfat und H_2SO_4 zerlegt; nach dem Neutralisiren wird das ausgeschiedene Na_2SO_4 abfiltrirt; aus der Lsg. kryst. $(NH_3O)_2 . H_2SO_4$ (Divers und Haga, Ch. N. **74**, 269; Ch. C. **97**, I, 31).

Saures Sulfat. $NH_3O . H_2SO_4$ entsteht bei Einwirkung der berechneten Menge H_2SO_4 auf das Chlorhydrat in prismat. Kryst. (Divers, Soc. **67**, 226).

Hydroxylaminamidosulfonat $NH_3O . NH_2SO_3H$, aus Amidosulfonsäure (Bd. II, 1, S. 74) durch Ueberführung in das Ba-Salz und Umsetzung desselben mit Hydroxylaminsulfat oder aus methylalkohol. Hydroxylaminlsg. mittelst Durchleiten von SO_2 gewonnen, ist isomer — auch nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung — mit Ammoniumoxyamidosulfonat $NH(OH)SO_3NH_4$ und mit Hydrazinsulfat $N_2H_4 . H_2SO_4$ (Sabanejeff, Z. anorg. Ch. **17**, 480).

Hydroxylamindithionat $(NH_3O)_2 . H_2S_2O_6$, aus Ba-Dithionat und Hydroxylaminsulfat erhalten, bildet eine krystallin. Masse, zuweilen auch grosse Krystalle. Die Lsg. zersetzt sich theilweise beim Eindampfen. Beim Erh. auf 120° entweicht SO_2 und es hinterbleibt Hydroxylaminsulfat. Das Salz ist — auch nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung — isomer mit Ammoniumpersulfat $(NH_3)_2H_2S_2O_8$ (Sabanejeff l. c.).

Hydroxylaminsubphosphat $(NH_3O)_2 . H_4P_2O_6$ aus Ba-Subphosphat und Hydroxylaminsulfat. S. 139°, in Wasser llösl., ist isomer — auch nach der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung — mit saurem Hydrazinphosphat $N_2H_4(H_3PO_4)_2$ (Sabanejeff l. c. und J. russ. phys.-chem. G. **30,** 403).

Monohydroxylaminphosphit $(NH_3O) . H_3PO_3$ wurde von Sabanejeff als Syrup erhalten, geht mit absol. Alk. in **Dihydroxylaminphosphat** $(NH_3O)_2H_3PO_4$ über; ist isomer mit Monoammoniumphosphat $NH_4H_2PO_4$ (J. russ. phys.-chem. G. **31,** 375; Ch. C. **99,** II, 32).

Dihydroxylaminphosphit $(NH_3O)_2 . H_3PO_3$, dargestellt durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol.) auf Dinatriumphosphit (1 Mol.). Farblose, lange Nadeln, verpufft beim Erh. mit grünlichgelbem Licht unter Entwickelung von PH_3 (Hofmann und Kohlschütter, Z. anorg. Ch. **16,** 463).

Hydroxylaminammoniumphosphit $NH_3O . NH_3 . H_3PO_3$ durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf H_3PO_3 oder $(NH_4)_2HPO_4$ erhalten. Stark doppeltbrechende Nadeln aus absol. Alk. (Hofmann und Kohlschütter l. c.); ist isomer mit $(NH_4)_2HPO_4$ (Sabanejeff l. c.).

Hydroxylaminhypophosphit $NH_3O . H_3PO_2$. Die Lsg. von Baryumhypophosphit und Hydroxylaminsulfat wird bei gew. T. im CO_2-Strome eingedunstet oder man lässt einen Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat auf die Lsg. von Kaliumhypophosphit wirken. Nadelförmige, hygroskop., in Wasser llösl. Kryst. S. 92°, ist isomer mit $NH_4H_2PO_3$ (Hofmann und Kohlschütter l. c. und Sabanejeff, B. **30,** 285).

Hydroxylaminkaliumhypophosphit $(NH_3O)_3 . K_2(HPO_2)_2$ wird erhalten durch Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf eine alkalische, konz. Lsg. von Kaliumhypophosphit. Kryst. aus Alk. in Blättern. S. 86°. In Wasser und Alk. lösl. Beim Erh. der wässerigen Lsg. auf 90° findet unter Entflammung Bildung von PH_3 statt (Hofmann und Kohlschütter l. c.).

Trihydroxylaminphosphat $(NH_3O)_3 . H_3PO_4$ entsteht durch Umsetzung von $Ba_2H_2(PO_4)_2$ mit Hydroxylaminsulfat oder aus mit NH_3 neutralisirter Metaphosphorsäure und Hydroxylaminchlorhydrat. Feine Nadeln, in Wasser wlösl. (Kohlschütter und Hofmann, A. **307,** 314).

Hydroxylaminamidophosphat $NH_3O . NH_2H_2PO_3$ (Stokes) zersetzt sich bei 95°, ist in Wasser wlösl.; ist isomer mit Hydrazinphosphat $N_2H_4H_3PO_4$ (Sabanejeff, Z. anorg. Ch. **17,** 480).

Trihydroxylaminarseniat $(NH_3O)_3 . H_3AsO_4$ fällt auf Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat zu einer mit überschüssigem Na_2CO_3 versetzten Arsensäurelsg., federförmige, in kaltem Wasser wlösl. Kryst. (Kohlschütter und Hofmann l. c.).

Ueber Verbindungen des Hydroxylamins mit Uransäure, Vanadinsäure, Molybdänsäure und Wolframsäure siehe unter diesen Säuren.

R. J. Meyer.

Calcium.

i. AG. 40,1; d. AG. 39,7.

Darstellung. Reines metallisches Calcium wird nach Moissan durch Erh. von 600 g wasserfreiem Calciumjodid mit 240 g Natrium im Eisentiegel auf Dunkelrothglut dargestellt. Aus der erhaltenen Schmelze wird das Natrium und das Jodnatrium mit Alk. und Ae. herausgelöst. Man erhält so ein glänzendes krystallinisches Pulver.

In Krystallen oder geschmolzenen Kugeln gewinnt man das Metall durch Elektrolyse von geschmolzenem CaJ_2 bei Dunkelrothglut, wobei die negative Elektrode aus einem Nickel-, die positive aus einem Graphitcylinder besteht (Moissan, C. r. **126**, 1753; Bl. [3] **21**, 871; A. ch. [7] **18**, 289; Ch. C. **98**, II, 261). — v. Lengyel elektrolysirt wasserfreies Chlorcalcium in einem Graphittiegel als Kathode, in den eine poröse Thonzelle als Diaphragma eingesetzt ist, mit einem Strome von 10—18 Amp. und 70—110 Volt. Der erhaltene Regulus wird mit Alk. von $CaCl_2$ befreit; sein Gehalt an Ca beträgt 99,2% (Math.-naturw. Ber. Ungarn **14**, 180; Ch. C. **98**, II, 262).

Eigenschaften. SG. des Metalls bei 18° 1,5540 (v. Lengyel), 1,85 (Moissan). Schmilzt im Vakuum (1 mm) zu einer glänzenden Flüss. Die Oberfläche des erstarrten Metalls ist silberweiss; das Metall ritzt Pb, aber nicht $CaCO_3$; kryst. in hexagonalen Tafeln oder in Rhomboëdern. Cl wirkt in der Kälte nicht ein, bei 400° unter Feuererscheinung; flüss. Br wirkt nicht ein, wohl aber Br-Dampf bei Rothglut. In J-Dampf verbrennt es bei T. oberhalb seines Schmelzpunktes unter Feuererscheinung. Im O-Strom verbrennt es bei 300° unter starker Wärmeentwickelung. Beim Erh. an der Luft verbrennt es mit stark leuchtenden Funken, wobei es sowohl O als auch N aufnimmt. S verbindet sich unterhalb 400° unter Bildung eines weissen Sulfids; mit P, As, Sb, Bi, Si, C bilden sich beim Erh. Verbindungen unter starker Wärmeentwickelung. — Ca ist lösl. in Na, scheidet sich aber beim Abkühlen aus, in K ist es wlösl., mit Mg entsteht eine Legirung, ebenso mit Zn, Ni, Sn; Hg bildet ein Amalgam. — Ca zersetzt SO_2 unter Feuererscheinung bei Dunkelrothglut, verbrennt in NO-Atmosphäre, reduzirt P_2O_5 unterhalb Rothglut explosionsartig; B_2O_3 wird bei 600° unter lebhaftem Erglühen reduzirt, ohne dass ein Borid entsteht; SiO_2 wird unterhalb Rothglut unter Bildung von Silicid und Si

zersetzt. Beim langsamen Erh. in CO_2-Atmosphäre wird C, CaO und Karbid gebildet. Die Fluoride und Chloride von K und Na werden bei Rothglut durch Ca unter Bildung der freien Metalle zersetzt, Jodide nicht. Rauchende HNO_3 reagirt nur sehr langsam, rauchende H_2SO_4 wird in der Kälte zu S und SO_2 reduzirt, HCl und Essigsäure entwickeln lebhaft H. Beim Erh. im HCl- oder H_2S-Strome tritt lebhafte Reaktion ein, ebenso in NH_3-Gas unter Bildung von Nitrid und Hydrür. Flüss. NH_3 bildet bei — 40° festes Calciumammonium. Der Dampf von Borbromid wird bei Rothglut zersetzt unter Bildung von Calciumborid, Bornitrid unter Bildung von Calciumnitrid und Bor. — C_2H_2, C_2H_6 und CH_4 wirken bei Dunkelrothglut unter Bildung von C, CaC_2 und CaH_2 ein (Moissan, C. r. **127**, 584; Ch. C. **98**, II, 1116; v. Lengyel l. c.).

Spektrum des Calciums. Ueber das Funkenspektrum siehe Eder und Valenta (Akad. Wien. **67**, 11; Ch. C. **98**, II, 1118); über das ultrarothe Spektrum Lehmann (Arch. wiss. Phot. **2**, 216).

Atomgewicht. Ca = 39,975, bestimmt durch Ueberführung von $CaCO_3$ (gefällt aus einer Lsg. von Calciumbikarbonat durch Kochen) in CaO durch Glühen (Herzfeld, B. **34**, 559); Ca = 40,1, bestimmt durch Glühen von reinstem isländischem und russischem Doppelspath im elektrisch geheizten Ofen bei 1200—1400° (Hinrichsen, Z. phys. Ch. **39**, 311; **40**, 746). Beide Werthe beziehen sich auf O = 16; der Werth 40,1 ist von der Atomgewichts-Kommission der deutschen chemischen Gesellschaft als der zur Zeit genaueste acceptirt worden.

Calcium und Wasserstoff.

Calciumhydrür CaH_2 entsteht durch Vereinigung von Ca und H schon bei gew. T. als graue erdige Masse (v. Lengyel, Math.-naturw. Ber. Ungarn **14**, 180; Ch. C. **98**, II, 262); beim Erh. von kryst. Ca mit H im geschlossenen Rohr bildet es sich als weisse Masse, welche geschmolzen krystallin. Bruch zeigt. SG. 1,7. H_2O wird lebhaft unter H-Entwickelung zersetzt; im O-Strome verbrennt es mit blendender Flamme, Cl wirkt in der Kälte nicht ein, in der Hitze findet lebhafte Reaktion statt, ebenso mit Br und J; konz. Säuren reagiren in der Kälte nicht, verd. mit grosser Heftigkeit (Moissan, C. r. **127**, 29; A. ch. [7] **18**, 289; Bl. [3] **21**, 876; Ch. C. **98**, II, 408).

Calcium und Sauerstoff.

Calciumoxyd CaO. Darstellung, Bildung. Nach Moissan bedeckt sich Kalk beim Erh. im Lichtbogen im elektrischen Ofen (50 Volt, 25 Amp.) mit glänzenden weissen Krystallen, die man in geringer Menge auch im Knallgasgebläse erhält; bei Anwendung eines Stromes von 100 Amp. und 50 Volt wird die Kryst. reichlicher; vollkommene Schmelzung und Kryst. tritt bei 350 Amp. und 70 Volt ein (C. r. **115**, 1034; A. ch. [7] **4**, 136; Ch. C. **93**, I, 198; **95**, I, 257).

Ueber die Darstellung von grossen wasserklaren Kalkkrystallen durch Zersetzung von Calciumnitrat siehe Brügelmann (Z. anorg. Ch. **10,** 415). — Jouve (C. r. **132,** 1117; Bl. [3] **25,** 710; Ch. C. **1901,** I, 1306) beobachtete die Bildung von krystallin., prismatischem Kalk vom SG. 2,5 im Karbidofen.

Die Bildungswärme des wasserfreien CaO aus den Elementen beträgt nach Moissan (C. r. **128,** 384; Bl. [3] **21,** 928; Ch. C. **99,** I, 659) + 145 Cal. — Gautier wies nach, dass die T., bei der der Kalk gebrannt wird, ohne Einfluss auf die Zersetzungswärme desselben beim Lösen in HCl ist; sie beträgt 46,4 bis 46,54 Cal. (C. r. **128,** 939; Ch. C. **99,** I, 1062).

Eigenschaften. Der kryst. Kalk von Moissan (siehe oben) hat SG. 3,29. Bei Anwendung eines Stromes von 1200 Amp. und 110 Volt schmilzt Kalk im elektrischen Ofen sofort und verflüchtigt sich zum Theil. Der geschmolzene Kalk bildet eine halbdurchsichtige, milchige Masse mit krystallin. Bruche und dem SG. 3,12. Löslichkeit des Kalkes in Wasser. Nach Herzfeld braucht 1 Theil CaO zur Lösung Theile H_2O:

bei	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45° C.
	776	813	848	885	924	962	1004
bei	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80° C.
	1044	1108	1158	1244	1330	1410	1482

(Herzfeld, Z. Rübenzucker-Ind. **1897,** 818; Ch. C. **97,** II, 932).

Nach Guthrie (Soc. Ind. **20,** 223; Ch. C. **1901,** I, 1083) enthalten 100 ccm ges. Kalkwassers:

T.	CaO g	T.	CaO g	T.	CaO g
5°	0,1350	30°	0,1219	70°	0,0781
10	0,1342	35	0,1161	80	0,0740
15	0,1320	40	0,1119	90	0,0696
20	0,1293	50	0,0981	100	0,0597
25	0,1254	60	0,0879		

In NaCl-Lsg. ist CaO löslicher als in KCl-Lsg. Die Löslichkeit nimmt mit steigendem Salzgehalt zu, bis dieser 1/5 des Gehaltes der ges. Lsg. beträgt, um dann wieder zu fallen. Mit steigender T. nimmt die Löslichkeit ab (Cabot, Soc. Ind. **16,** 417; Ch. C. **97,** II, 176).

Nach Veley reagiren Cl, H_2S, CO_2, SO_2, NO_2 im wasserfreien Zustande unterhalb 300° nicht mit CaO, trockenes HCl-Gas zersetzt bei 8—12° nur sehr geringe Mengen (1—2 %), bei 40° etwa 8 %, bei 80° etwa 55 % unter Bildung von $CaCl_2$ und H_2O (Veley, Soc. **63,** 821; **65,** 1; Ch. N. **67,** 238; **68,** 266; **71,** 470; B. **29,** 577; Ch. C. **93,** II, 13; **94,** I, 139). — Im elektrischen Ofen zum Theil geschmolzener Kalk behält seine Reaktionsfähigkeit gegen Wasser (Oddo, R. A. L. [5] I, 361; Ch. C. **96,** II, 228), doch ist dieselbe gegenüber ungeschmolzenem Kalke ausserordentlich träge. In Berührung mit Wasser

findet innerhalb 24 Stunden nur eine sehr geringe Reaktion statt (Moissan). Vergl. auch Herzfeld (Z. Rübenzucker-Ind. **1897,** 820; Ch. C. **97,** II, 932). — Ueber das „Todtbrennen" des Kalkes und die diese Erscheinung begünstigenden Verunreinigungen des natürlichen Kalksteines siehe bei Herzfeld (Z. Rübenzucker-Ind. **1897,** 597, 747, 817, 818, 820, 881, 891, 893, 895; Ch. C. **97,** II, 828, 829, 932, 1097).

Calciumhydroxyd $Ca(OH)_2$. Bildung. Die Reaktionswärme bei der Umsetzung $Ca + 2H_2O = Ca(OH)_2 + H_2$ beträgt 94,10 Cal.; die Bildungswärme $Ca + O_2 + H_2 = Ca(OH)_2$ (fest) + 229,1 Cal. (Moissan, C. r. **128,** 384; Bl. [3] **21,** 928; Ch. C. **99,** I, 659).

Nach Herzfeld (l. c.) werden bei der Bildung von 1 g $Ca(OH)_2$ 151 Cal. entwickelt, woraus sich eine Maximal-T. von 468° beim Ablöschen von CaO berechnet. — Ueber den Einfluss von dem Wasser zugesetzten Stoffen auf die Hydratationsgeschwindigkeit des Kalkes siehe Rohland (Z. anorg. Ch. **21,** 28; B. **33,** 2831). — Eine deutliche Zersetzung des Kalkhydrates beginnt bei 470—500° (Herzfeld).

$Ca(OH)_2 + H_2O$. Mit überschüssigem Wasser gelöschter Kalk enthält nach Herzfeld (Z. Rübenzucker-Ind. **1897,** 817; Ch. C. **97,** II, 932) nach dem Abpressen 2 Mol. Wasser gebunden; Karcz (Ch. Z. **22,** 38) erhielt dasselbe Hydrat nach dem Abpressen und Trocknen über KOH als körniges Pulver, das bei 60—70° 1 Mol. H_2O verliert.

Calciumsuperoxydhydrat. Wenn man Kalkwasserlsg. bei 10—16° mit H_2O_2 versetzt (2 Mol. H_2O_2 auf 1 Mol. CaO), so scheidet sich nach de Forcrand das Hydrat $Ca(OH)_2 + H_2O_2$ aus; bei Anwendung von 3—4 Mol. H_2O_2 soll sich $CaO_2 + 8H_2O$ (?) bilden. Letzteres verliert beim Stehen über P_2O_5 das Wasser. Das zurückbleibende Dioxyd enthält aber stets Oxyhydrat. Thermochemische Daten siehe de Forcrand (C. r. **130,** 1250, 1388; Ch. C. **1900,** I, 1259; II, 17, 18).

Calcium und Chlor.

Calciumchlorid $CaCl_2$. S. 802° (Mc Crae, Wiedem. A. **55,** 95). Dampfspannung der Hydrate nach Müller-Erzbach (Z. phys. Ch. **21,** 545).

	$CaCl_2 + 4—6H_2O$		$CaCl_2 + 2—4H_2O$		$CaCl_2 + 1—2H_2O$	
	15,5°	28°	15°	33°	15°	65°
Dampfspannung in mm Hg	2,47	7,02	1,47	5,98	0,64	14,95
Relativer Dampfdruck	0,192	0,25	0,116	0,16	0,05	0,08

Absorptionsfähigkeit für H_2O-Dampf siehe Busnikoff (J. russ. phys.-chem. G. **29**, 482; Ch. C. **98**, I, 649).

Elektrolyse von Chlorcalciumlösungen. Vergl. „Elektrolyse von Alkalichloridlösungen" unter KCl. — Die Stromausbeute an Chlorat ist bei der Elektrolyse von $CaCl_2$-Lsg. erheblich grösser als bei KCl-Lsg., weil die Reduktion des primär gebildeten Hypochlorits an der Kathode dadurch vermindert wird, dass dieselbe sich mit einer Schicht von Calciumhydrat überzieht, welches aus der Hydrolyse des Hypochlorits hervorgeht. Neben Chlorat wird auch Perchlorat gebildet (Bischoff und Foerster, Z. Elektroch. **4**, 464; Ch. C. **98**, I, 1264). — Oettel (Z. Elektroch. **5**, 1; Ch. C. **98**, II, 469) beobachtete die Abscheidung von kryst. Calciumoxychlorid aus der elektrolysirten $CaCl_2$-Lsg. und schreibt diesem Körper eine die Chloratbildung begünstigende Rolle zu. Vergl. auch Tucker und Moody (Soc. Ind. **19**, 977; Ch. C. **1901**, I, 138) und unter KCl, KClO, NaClO, $KClO_3$.

Calciumoxychlorid $CaCl_2 . 3CaO + 16H_2O$ (Ditte). Die Lösungswärme bei Lsg. in HCl beträgt 63,4 Cal., die Bildungswärme aus $CaCl_2$ (fest) + CaO (fest) + H_2O (flüss.) ist 92,00 Cal., dagegen bei H_2O (fest) 69,12 Cal. Vergl. Oxybromid und Oxyjodid (Tassilly, C. r. **119**, 371; Ch. C. **94**, II, 516).

Chlorkalk.

Darstellung. In denjenigen Betrieben, die die elektrolytische Fabrikation von Aetzkali (Aetznatron, Soda) aufgenommen haben, wird das gleichzeitig gewonnene Chlor zur Herstellung von Chlorkalk verwendet. Hierbei besteht noch die Schwierigkeit, dass der Bedarf an Chlorkalk in keinem Verhältniss zu dem Konsum an Alkali, insbesondere zu dem an Soda steht, so dass die Zukunft dieser Betriebszweige einigermaassen von der Herstellung eines ökonomischen Gleichgewichtes zwischen der Produktion und dem Bedarf an Chlor abhängig sein wird. Hierzu kommt, dass die direkte Herstellung von Bleichlaugen durch Elektrolyse (siehe Natriumhypochlorit) dem Chlorkalkabsatz noch entgegenwirkt.

Bildung und Zusammensetzung. Nach Ditz bildet sich bei der Chlorirung von $Ca(OH)_2$ als Zwischenprodukt die Verbindung $CaO . Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + 2H_2O$, welche dann durch das frei werdende Wasser in $Ca(OH)_2$ und $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + H_2O$ zerlegt wird; je weiter die Chlorirung fortschreitet, desto ärmer werden die entstehenden Chlorkalke an dem intermediären Produkt, desto reicher an $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl}$, so dass man eine Reihe von verschiedenen Chlorkalken erhalten kann, deren Zusammensetzung durch die allgemeine Formel $a\,Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + b\,CaO . Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{OCl} + c\,H_2O$ bezeichnet wird. Die Chlorirung macht nun bei einem bestimmten Gleichgewicht Halt, das dem Maximalgehalt des Chlorkalks an wirksamem Cl entspricht. Ditz erhielt durch

Chloriren von $Ca(OH)_2$ bei — 10 bis — 20° die seiner Theorie zu Grunde liegende Verbindung $CaO . Ca<^{Cl}_{OCl} + 2 H_2O$, bei gew. T., indem bei 110° getrocknetes $Ca(OH)_2$ mit ½ % Wasser versetzt chlorirt wurde, die Verbindung $2 Ca<^{Cl}_{OCl} + CaO . Ca<^{Cl}_{OCl} + 4 H_2O$ u. s. w. Das Calciumhydroxyd, das scheinbar in jedem Chlorkalk vorhanden ist, stammt nach Ditz aus der Zersetzung seiner intermediären Verbindung. Ditz konnte Chlorkalke mit einem Maximalgehalte von **48,74** % Cl herstellen. Die Verbindung $CaO . Ca<^{Cl}_{OCl} + 2 H_2O$ gibt bei 100° ein Mol. H_2O ab und zersetzt sich bei höherer T. unter O-Abgabe, das zweite Mol. H_2O entweicht dagegen erst bei Rothglut; trockene CO_2 macht aus so zusammengesetztem Chlorkalk, wenn er völlig trocken ist, kein Cl bei 50—70° frei; im Gegensatz hierzu geben alle höher chlorirten Chlorkalke beim Erh. bis 100° Cl ab und werden durch trockene CO_2 schon bei niedriger T. unter Cl-Entwickelung zersetzt (Ditz, Ch. Z. **22**, 7; Z. angew. Ch. **1901**, 3, 25, 49, 105).

Calciumchlorat $Ca(ClO_3)_2$. Elektrolytische Darstellung (siehe unter Elektrolyse von $CaCl_2$-Lsgn.). Die Konz. der Lsg. soll mindestens 10% $CaCl_2$ betragen, die Anodenstromdichte 10 Amp.-qdm, die Kathodenstromdichte soll mindestens doppelt so gross sein; T. der Lsg. 50° (Bischoff und Foerster l. c.). — Nach Tucker und Moody (l. c.) gibt eine 30%ige Lsg. die beste Ausbeute, das Temperaturoptimum ist 80°. Die Elektroden bestehen aus Platin.

Calcium und Brom.

Calciumbromid $CaBr_2$. Die Hydrate des $CaBr_2$ siehe Curtman (Am. Soc. **16**, 621; Ch. C. **94**, II, 773). — Verbindung von $CaBr_2$ mit Alk. $CaBr_2 . 3 C_2H_6O$ aus geschmolzenem $CaBr_2$ und abs. Alk. Grosse rhombische, hygroskopische Tafeln (Roques, J. ph. [6] **1**, 301; Ch. C. **95**, I, 773).

Elektrolyse von $CaBr_2$-Lsgn. siehe Sarghel (Z. Elektroch. **6**, 149).

Calciumoxybromid $CaBr_2 . 3 CaO + 16 H_2O$ entsteht, wenn 100 g $CaBr_2$ in 75 ccm H_2O gelöst, mit 3 g CaO allmählich versetzt werden. Nadeln. Durch Einwirkung wasserentziehender Mittel entsteht $CaBr_2 . 3 CaO + 3 H_2O$. Die Lösungswärme des Hydrates mit $16 H_2O$ bei Lsg. in HBr beträgt 63,55 Cal., die des Hydrates mit $3 H_2O$ 95,7 Cal., die Bildungswärme aus $CaBr_2$ (fest) + CaO (fest) + H_2O (flüss.) ist 98,85, bei H_2O (fest) 76,45 Cal. Die Bildungswärme des Hydrates mit $3 H_2O$ (H_2O flüss.) = 66,7 Cal. (Tassilly, C. r. **119**, 371; **122**, 812; A. ch. [7] **17**, 38; Ch. C. **94**, II, 516; **96**, I, 1124; **99**, I, 1180).

Calcium und Jod.

Calciumjodid $CaJ_2 + 8H_2O$ wird durch langsames Verdampfen einer konz. Lsg. in langen, hygroskopischen Nadeln erhalten. Die Lösungswärme beträgt 1,735 Cal., die Bildungswärme aus den Elementen:

$$Ca\ (fest) + J_2\ (gasf.) + 8H_2O\ (flüss.) = CaJ_2 + 8H_2O + 144{,}47\ Cal.$$
$$Ca\ (fest) + J_2\ (fest) + 8H_2O\ (flüss.) = CaJ_2 + 8H_2O + 133{,}67\ „$$

(Tassilly, C. r. **122,** 82; Bl. [3] **15,** 205; Ch. C. **96,** I, 414). Vergl. Curtman (Am. **16,** 621; Ch. C. **94,** II, 773) über die Entwässerung.

Calciumoxyjodid. Auf analoge Weise wie das Oxybromid wird die Verbindung $CaJ_2 . 3CaO + 16H_2O$ und das Hydrat mit $3H_2O$ erhalten. Die Lösungswärme des Oxyjodids mit $16H_2O$ in HJ beträgt 63,3 Cal., des mit $3H_2O$ 96,7 Cal., die Bildungswärme aus CaJ_2 (fest) + CaO (fest) + H_2O (flüss.) ist 103,3 Cal., bei H_2O (fest) 79,3 Cal. (Tassilly, Bl. [3] **9,** 629; C. r. **119,** 371; A. ch. [7] **17,** 38; Ch. C. **93,** II, 560; **94,** II, 516; **99,** I, 1180).

Calcium und Schwefel.

Calciumsulfid CaS. Kryst. CaS entsteht durch Erh. eines Gemenges von $CaSO_4$ mit C im elektrischen Ofen während 4 Minuten durch einen Strom von 1000 Amp. und 60 Volt oder auch durch Schmelzen des amorphen CaS im elektrischen Ofen. Es kryst. im kubischen System, ist ohne Einwirkung auf das polarisirte Licht, SG. bei 15° 2,8. Gegen chemische Agentien ist es widerstandsfähiger als das amorphe, durch C wird es bei hoher T. in das Karbid verwandelt (Mourlot, C. r. **127,** 408; A. ch. [7] **17,** 510; Ch. C. **98,** II, 853; **99,** II, 514).

Calciumsulfit $CaSO_3$. 1 L. H_2O löst bei 15° 0,043 g (Weisberg, Bl. [3] **15,** 1247; Ch. C. **97,** I, 221).

Calciumsulfat $CaSO_4$ (wasserfrei). Eine lösl. Form des natürlichen unlösl. Anhydrits erhält man aus Handelsgips durch Hydratisiren mit viel Wasser und Erh. auf 100° oder auch aus gefälltem Gips durch Entwässerung mit P_2O_5 oder H_2SO_4 im Vakuum unter Erwärmung auf 60—90° (van't Hoff, Hinrichsen, Weigert, A. B. **1901,** 570).

Halbhydrat $2CaSO_4 + H_2O$. Dieses Hydrat erhält man in Prismen krystallisirend, wenn man 20 g gefällten Gips 18 Stunden lang mit 50 ccm konz. HNO_3 (1,4) erwärmt (van't Hoff und Armstrong, A. B. **1900,** 559).

Dihydrat $CaSO_4 + 2H_2O$. Entwässerung, Umwandlung der Hydrate und des Anhydrits. Nach Vater (A. B. **1900,** 269) scheidet sich bei gewöhnlicher T. aus NaCl-haltigen, NaCl- und $MgCl_2$-haltigen, sowie aus $MgCl_2$-haltigen Lsgn. von Calciumsulfat stets

$CaSO_4 + 2H_2O$ aus, bei 40° erhält man dagegen das Halbhydrat $2CaSO_4 + H_2O$.

Genau ermittelt wurden die Existenzbedingungen des $CaSO_4$ und seiner Hydrate durch van't Hoff. Charakteristisch für die Umwandlungen ist zunächst die ausserordentliche Verzögerung, die dieselben unter gewöhnlichen Umständen erleiden, so dass die Umwandlungs-T. nur unter besonderen Bedingungen scharf beobachtet werden können. Maximaltension des gefällten Dihydrates bei Gegenwart von Halbhydrat:

Temperatur:	101,45°	82,75°	77,1°	50°	25°	17°
Drucke:	758,8	319,8	238,4	49,5	9,1	4,99 mm.

Umwandlungs-T. des $CaSO_4 + 2H_2O$ beim Uebergang in $2CaSO_4 + H_2O$ 107°; in Gegenwart von NaCl beginnt die Halbhydratbildung schon bei 76°, bei Gegenwart von $MgCl_2$ schon bei 11°. — Die Umwandlung des Dihydrates in die lösl. Modifikation des Anhydrits (siehe S. 488) findet nun nicht oberhalb 107° statt, wie zu erwarten, sondern etwa bei 90°. Dementsprechend liegen die Tensionen der Dihydrat-Anhydritmischung höher als die der Mischung von Dihydrat und Halbhydrat:

Temperatur:	72°	60°	48,8°	25°	15,3°
Drucke:	206,1	107,7	57,7	14,3	7,4 mm.

Da die Bildungs-T. des Anhydrits also unterhalb der des Halbhydrats liegt, so folgt, dass letzteres sich im metastabilen Zustande befindet und sich im Sinne der Gleichung $4(CaSO_4 . \frac{1}{2} H_2O) = CaSO_4 . 2H_2O + 3CaSO_4$ umwandeln kann; solche Umwandlung geht thatsächlich beim Erh. von Handelsgips, welcher ein Gemisch von Anhydrit und Halbhydrat ist, auf 90° schnell vor sich; sie zeigt sich auch allmählich beim Lagern von Handelsgips. Noch niedriger liegt die Umwandlungs-T. beim Uebergang des Dihydrates in den unlöslichen natürlichen Anhydrit. Diese Umwandlung geht nur sehr langsam vor sich; bei Gegenwart von NaCl vollzieht sie sich schneller und zwar schon bei 30° (van't Hoff und Donnan, A. B. **1900,** 569; van't Hoff und Armstrong; van't Hoff, Hinrichsen und Weigert l. c.). Eine zusammenfassende Darstellung siehe bei van't Hoff (A. neerland. [2] **6,** 471; Ch. C. **1902,** I, 293). Vergl. Cameron (J. phys. Ch. **5,** 556; Ch. C. **1902,** I, 164).

Einwirkung höherer Temperaturen auf Gips. Künstlicher Gips (aus $CaCl_2$-Lsg. gefällt) verliert nach Zunino bei 100° 28 % seines Wassers und ist bei 188° wasserfrei, während natürlicher Gips erst über 200° das Wasser völlig verliert. Bei längerem Erh. über 200° und unter Druck findet wieder eine Reabsorption des Wassers statt; so nimmt künstlicher Gips bei 230° sein ganzes Krystallwasser wieder auf, bei höherer T. sinkt die Aufnahmefähigkeit wiederum und erlischt oberhalb 260° (G. **30,** 333; Ch. C. **1900,** I, 1237). Nach Lacroix verliert Gips bei 125—145° sein Wasser vollständig; hierbei entsteht ein mit dem natürlichen Anhydrit dimorpher, wahrscheinlich trikliner Anhydrit; unter anderen Bedingungen, namentlich beim direkten Erh. von Gips auf 255°, soll daneben eine hexagonale Modifikation entstehen; beide gehen bei Rothglut in Anhydrit über (C. r. **126,** 360,

553; Ch. C. **98,** I, 628, 902). — Nach Potilizin ist der todtgebrannte Gips eine polymere Modifikation des bei niedriger T. gebrannten aktiven, welcher sich bei 130—170° bildet und aus Anhydrit und Halbhydrat besteht (Potilizin, J. russ. phys.-chem. Ges. [5] **26,** 221; Pharm. Z. Russl. **34,** 646; Ch. C. **94,** II, 609; **95,** II, 1066). Vergl. auch über das Erhärten des Gipses Zulkowski (Ch. Ind. **22,** 349; Ch. C. **99,** II, 602). — Die Beeinflussung der Hydratationsgeschwindigkeit des Gipses durch verschiedene Salze siehe Rohland (B. **33,** 2831).

Die Löslichkeit des Gipses hängt nach Hulett (Z. phys. Ch. **37,** 385) in hohem Maasse von der Korngrösse ab. Eine für Gipstheilchen von 0,002 mm und mehr Durchmesser ges. Lsg. enthält im Liter bei 25° 15,33 Millimol., bei einem Durchmesser von nur 0,0003 mm steigt die Löslichkeit auf 18,2 Millimol.; die Lsg. scheidet den Ueberschuss allmählich aus. (Vergl. Ostwald, Z. phys. Ch. **34,** 495.) — Ueber die Abhängigkeit der Löslichkeit des wasserfreien Gipses von der angewandten Salzmenge, der T. und der Dauer des Schüttelns siehe Potilizin (J. russ. phys.-chem. Ges. **26,** 170; Ch. C. **94,** II, 515). — Ueber die Löslichkeit des Gipses in Lsgn. von NaCl siehe Cameron (Journ. of Phys. Ch. **5,** 556; Ch. C. **1902,** I, 164).

Ueber das Gleichgewicht zwischen Calciumsulfat und Alkalihaloiden in Lsg. siehe Ditte (C. r. **135,** 694; A. ch. [7] **14,** 294; Ch. C. **98,** I, 981).

Calciumkaliumsulfat (Syngenit) $CaSO_4 . K_2SO_4 + H_2O$. Darstellung. 120 g K_2SO_4 in 1000 ccm H_2O werden mit einer Lsg. von $CaCl_2$ versetzt (20 g $CaCl_2$, wasserfrei, in 100 ccm Wasser); der anfangs gebildete Gips verwandelt sich schnell in das Doppelsalz. — Ueber die Bildungsverhältnisse des Syngenits in Lsgn. von KCl, NaCl, K_2SO_4, $CaSO_4$ und von Magnesiumsalzen bei 25° siehe van't Hoff und Wilson (A. B. **1900,** 1142). Vergl. auch Ditte (C. r. **135,** 694; A. ch. [7] **14,** 294; Ch. C. **98,** I, 981).

Calciumnatriumsulfat (Glauberit) $CaSO_4 . Na_2SO_4$. Darstellung aus $Na_2SO_4 + 10 H_2O$ und $CaCl_2$; Bildungsverhältnisse in Salzlsgn. bei 25° siehe van't Hoff und Chiaraviglio (A. B. **1899,** 810).

Calcium und Stickstoff.

Calciumnitrid (Stickstoffcalcium) Ca_3N_2. Darstellung durch Erh. von kryst. Ca im Nickelschiff im N-Strome (Moissan, C. r. **127,** 497; A. ch. [7] **18,** 289; Bl. [3] **21,** 881; Ch. C. **98,** II, 960); durch Erh. von Calciumamalgam im N-Strome (Ferée, C. r. **127,** 618; Ch. C. **98,** II, 1118).

Eigenschaften. Durchsichtige, hellbraune Kryst. SG. 2,63, S. 1200° (Moissan); graue, an der Luft unter NH_3-Entwickelung zersetzliche Masse (Ferée). Gibt beim Erh. im H-Strome NH_3 und CaH_2. Cl und Br wirken in der Kälte ein, J beim Erw.; verbrennt an der Luft unter Erglühen. Verd. Säuren zersetzen in der Kälte, konzentrirte sind ohne Einwirkung. Wasser entwickelt energisch NH_3 (Moissan).

Calciumammonium $Ca(NH_3)_4$. Ca wird bei $+15^0$ von NH_3-Gas unter starker Wärmeentwickelung angegriffen. Das Calciumammonium entflammt an der Luft. Absorbirt flüss. NH_3. Zersetzt sich spontan oder bei Gegenwart von flüss. NH_3 unter Bildung von Calciumamid $Ca(NH_2)_2$. Durchsichtige Kryst. (Moissan, C. r. **127,** 685; A. ch. [7] **18,** 289; Bl. [3] **21,** 904; Ch. C. **98,** II, 1241). — Trockener flüss. H_2S wirkt bei -70 bis -75^0 nach der Gleichung $Ca(NH_3)_4 + H_2S = CaS + 4NH_3 + H_2$; es entsteht also nicht freies Ammonium (Moissan, C. r. **133,** 771; A. neerland. [2] **6,** 490; Ch. C. **1901,** II, 1331; **1902,** I, 296). Auch bei der Einwirkung von NH_4Cl bei -80^0 treten NH_3 und H auf (Moissan, C. r. **133,** 715; Ch. C. **1901,** II, 1297). Vergl. auch Ammonium und Lithiumammonium.

Calciumhyponitrit $Ca(NO)_2 + 4H_2O$. Darstellung. Maquenne versetzt das Ag-Salz mit $CaCl_2$ und wenig HNO_3 und setzt zum Filtrat NH_3. Das Hyponitrit scheidet sich als glänzendes Krystallpulver ab (A. ch. [6] **18,** 551). — Kirschner (Z. anorg. Ch. **16,** 424) löst das rohe Ag-Salz in starkem NH_3 und setzt zum Filtrat eine ammoniakal. Lsg. von $Ba(NO_3)_2$. Das Hyponitrit scheidet sich aus und wird mit NH_3, Alk. und Ae. gewaschen. Vergl. auch Divers (Proc. Soc. **1898/9,** 223) und unter Kalium- und Natriumhyponitrit. Durch Einwirkung von Essigsäure erhielt Maquenne das saure Acetat

$$Ca(NO)_2 + Ca(C_2H_3O_2)_2 + 2C_2H_4O_2 + 4H_2O.$$

Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$. Die Dampfspannung konz. Lsgn. siehe Waddell (Ch. N. **72,** 201; Ch. C. **95,** II, 1029).

$CaOH.ONH_2$ wird als leichtes, durch Wasser zersetzliches Pulver bei der Einwirkung einer methylalkohol. Hydroxylaminlsg. auf Kalk oder Calciumkarbid erhalten (Hofmann und Kohlschütter, Z. anorg. Ch. **16,** 463).

Calciumimidosulfonat. Vergl. das Na-Salz. Divers und Haga (Soc. **61,** 943; Ch. N. **66,** 290; Ch. C. **93,** I, 196) beschreiben ein Doppelsalz mit Na-Imidosulfonat. (Vergl. dieselben Ch. N. **74,** 269; Ch. C. **97,** I, 19.)

Calciumsalze und NH_3. Aus der Vertheilung von Ammoniak zwischen Lsgn. von Calciumsalzen und Chloroform folgern Dawson und Mac Crae, dass Calciumionen in Lsg. mit NH_3 in geringem Maasse komplexe Calcium-Ammoniak-Ionen bilden, während die entsprechende Fähigkeit der Sr-Ionen geringer, die der Ba-Ionen am geringsten ist (Proc. Soc. **17,** 177; Soc. **79,** 1069; Ch. C. **1901,** II, 385).

Calcium und Phosphor.

Phosphorcalcium Ca_3P_2. Darstellung durch Einwirkung des elektrischen Stromes (22 Volt und 20 Amp.) auf ein Gemenge von 24 Thln. Kohle und 76 Thln. $Ca_3(PO_4)_2$ (Renault, C. r. **128,** 883; Ch. C. **99,** I, 1015). — Moissan lässt einen Strom von 950 Amp. und 45 Volt 4 Minuten auf ein Gemisch von 310 Thln. $Ca_3(PO_4)_2$ und

96 Thln. Kohle wirken. — Ca_3P_2 entsteht auch durch direkte Vereinigung von Ca und P beim Erh. auf Rothglut im Vakuum.

Eigenschaften. Rothbraune Kryst. SG. bei 15° 2,51, im elektrischen Ofen schmelzbar. Beim Erh. in H auf 900° tritt keine Veränderung ein; H_2O wird unter Bildung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff zersetzt (Moissan, C. r. **128,** 787; Bl. [3] **21,** 922; Ch. C. **99,** I, 963).

Monocalciumphosphat $CaH_4(PO_4)_2$ wird durch siedendes Wasser unter Bildung von Dicalciumphosphat $CaHPO_4$ zersetzt, mit kaltem Wasser entsteht das Hydrat $CaHPO_4 + 2H_2O$ (Viard, C. r. **127,** 178; Bl. [3] **19,** 749; Ch. C. **98,** II, 469).

Dicalciumphosphat $CaHPO_4 + 4H_2O$. Darstellung nach Barillé. 1 kg Knochenasche wird mit 1,454 kg HCl (1,17) behandelt, nach Zusatz von H_2O geht $Ca(H_2PO_4)_2$ und $CaCl_2$ in Lsg. Aus dem Filtrat wird durch Einfliessenlassen von 442 g NH_3 (0,925) $CaHPO_4$ gefällt. Schneeweisses, aus hexagonalen Blättchen bestehendes Pulver. Lösl. in 6000 Thln. H_2O (Rép. Pharm. **1897,** 529; Ph. C. **39,** 25; Ch. C. **98,** I, 435). Die Zersetzung beim Kochen mit Wasser in Mono- und Tricalciumphosphat führt bei längerem Kochen zur Bildung eines Doppelsalzes $Ca_3(PO_4)_2 + 4Ca_2H_2(PO_4)_2 + 2H_2O$ (Joly und Sorel, C. r. **118,** 738; Ch. C. **94,** I, 950). — Die Löslichkeit in Wasser siehe Rindell (C. r. **134,** 112; Ch. C. **1902,** I, 394).

Tricalciumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ erhält man in krystallin. Zustande durch Zusatz von Phosphorsäure zu einer mit CO_2 ges. Lsg. von Calciumdikarbonat (Schlösing, C. r. **131,** 211; Ch. C. **1900,** II, 523). Die Löslichkeit wird von Schlösing (C. r. **131,** 149; Ch. C. **1900,** II, 419) und von Joffre (Bl. [3] **19,** 372; Ch. C. **98,** I, 1263) sehr verschieden angegeben. (Vergl. Bd. II, 2, S. 322.) Ein Gehalt des Wassers an CO_2 erhöht die Löslichkeit erheblich.

Ueber die Neutralisation der Phosphorsäure mit Kalkwasser siehe Berthelot (C. r. **132,** 1277; Ch. C. **1901,** II, 164).

Calcium und Arsen.

Calciumarsenid Ca_3As_2. Darstellung durch Erh. eines Gemisches von Calciumarseniat, Kohle und etwas Terpentinöl im elektrischen Ofen oder von met. Ca mit As_2O_3 im Vakuum auf Rothglut. SG. 2,5; verbindet sich mit Fl, Cl, Br, J leicht, verändert sich beim Erh. im H-Strom auf 700—800° nicht, ist in trockener Luft und trockenem O beständig, verbrennt aber beim Erh. zu Calciumarseniat. Mit Kohle im elektrischen Ofen bildet es CaC_2, mit H_2O gibt es AsH_3 und $Ca(OH)_2$. Von Oxydationsmitteln, wie $KClO_3$, KNO_3, $KMnO_4$, verd. HNO_3 wird es schnell zersetzt, rauchende kalte HNO_3 greift kaum an (Lebeau, C. r. **128,** 95; Bl. [3] **21,** 769; Ch. C. **99,** I, 408). Vergl. Moissan (C. r. **127,** 584; Ch. C. **98,** II, 1116).

Calcium und Antimon.

Calciumantimonid entsteht bei der Einwirkung von Sb auf metallisches Ca, wird von Wasser und verd. HCl zersetzt, ohne dass sich Antimonwasserstoff bildet.

Calciumpyrosulfantimonit $Ca_2Sb_2S_5 + 15 H_2O$. Vergl. das entsprechende Ba-Salz (Pouget, C. r. **126**, 1792; Ch. C. **98**, II, 329).

$CaCl_2 . SbCl_5 . SbCl_4(OH) + 9 H_2O$. Vergl. das K- und das NH_4-Salz (Weinland und Schlegelmilch, B. **34**, 2633).

Calcium und Kohlenstoff.

Calciumkarbid CaC_2. Technische Darstellung. Seitdem die Acetylenbeleuchtung Eingang gefunden hat, wird die Herstellung von Calciumkarbid in grossem Maassstabe fabrikatorisch betrieben. Als Rohstoffe dienen Koks und Kalk, die in besonders konstruirten Oefen in gepulvertem und gut getrocknetem Zustande vermischt der Wirkung des elektrischen Stromes ausgesetzt werden. Es handelt sich hierbei lediglich um eine Wärmewirkung des Stromes; man arbeitet mit Wechselstrom. Die Kohleelektroden sind meist vertikal, die untere feststehend, die obere beweglich angeordnet. Die Oefen mit kontinuirlichem Betriebe sind in der Weise konstruirt, dass sie die Beschickung von oben empfangen und das geschmolzene Karbid unten abfliessen lassen. — Neuerdings ist auch die Darstellung von Karbid ohne Benutzung des elektrischen Stromes nach dem von Goldschmidt für die Reduktion von Metallen und die Erzeugung hoher T. eingeführten Verfahren, welches auf der Anwendung von Aluminium als reduzirendes Agens beruht, empfohlen worden (Wolff, D.R.P. 105 631). Das technische Karbid ist eine dunkle geschmolzene Masse mit krystallin. Bruch. Es enthält eine Reihe von Verunreinigungen, die dem Rohmaterial entstammen und die zum Theil die Leuchtwirkung des aus dem Karbid entwickelten Acetylens ungünstig beeinflussen. Ueber die Entfernung derselben aus dem Acetylen siehe unter „Kohlenstoff" bei „Acetylen". An Verunreinigungen finden sich nach Moissan im Karbid hauptsächlich kryst. Siliciumkarbid, SiO_2, ($CaSi_2$), Calcium- und Aluminiumsulfid, Eisensilicid, Eisenkarbosilicid, Phosphorcalcium, Phosphor, Kohlenstoff (C. r. **127**, 457; Bl. [3] **21**, 865; A. ch. [7] **18**, 343; Ch. C. **98**, II, 988), nach Bullier auch Nitride (Elektroch. Z. **3**, 255; Ch. C. **97**, I, 454).

Bildung. Vergl. Berthelot, „Sur l'origine des carbures et des combustibles minéraux" (A. ch. [4] **9**, 481). — CaC_2 wird aus den Elementen unter Wärmeabsorption gebildet:

$$C_2 \text{ (Diamant)} + Ca = CaC_2 - 7{,}25 \text{ Cal.,}$$
$$C_2 \text{ (amorph)} + Ca = CaC_2 - 0{,}65 \text{ „}$$

(de Forcrand, C. r. **120**, 682; Ch. C. **95**, I, 870).

Eigenschaften. Reines CaC_2, wie man es durch Erh. von reinstem metallischem Calcium mit amorphem C oder von CaH_2 oder

Ca_3N_2 mit C, sowie durch Calciniren des Calciumkarbidammoniakacetylens erhält, ist vollkommen farblos und durchsichtig. SG. 2,22 bei 18° (Moissan, C. r. **127,** 917; Bl. [3] **21,** 921; Ch. C. **99,** I, 166). — Unter der Einwirkung von elektrischen Strömen sehr hoher Intensität dissociirt das Karbid. Daher liefert die Darstellung im elektrischen Ofen schlechte Ausbeuten (Moissan, C. r. **126,** 302; Bl. [3] **19,** 865; A. ch. [7] **16,** 145; Ch. C. **98,** I, 494). — Ueber die Einwirkung von H, Luft, O, Halogenen und Oxydationsmitteln siehe auch Venable und Clarke (Am. Soc. **17,** 306; Ch. C. **95,** I, 947).

Calciumkarbid als Reduktionsmittel. Schmelzendes Karbid zersetzt Metalloxyde unter Abscheidung des Metalls oder unter Bildung von Metallkarbiden: $RO + CaC_2 = RC_2 + CaO$ (Moissan, C. r. **125,** 839; Bl. [3] **19,** 870; Ch. C. **98,** I, 178; **99,** I, 13). — Warren (Ch. N. **75,** 2; Ch. C. **97,** I, 221) und Tarugi (G. **29,** I, 509; Ch. C. **99,** II, 537). — Borsäure wird im elektrischen Ofen durch CaC_2 zu Borcalcium reduzirt, Pyrit zu metallischem Eisen unter Bildung von CaS und C; auch MgS wird zersetzt, Al_2S_3 dagegen nicht (Geelmuyden, C. r. **130,** 1026; Ch. C. **1900,** I, 1010). — Die wasserfreien Chloride von Cu, Pb, Ag, Ni, Co, Zn, Sn, Mn werden beim Schmelzen unter Zusatz von NaCl oder KCl + NaCl und bei Gegenwart der betreffenden Metalloxyde zu Metallen reduzirt. Sulfate erleiden schwerer Reduktion (Neumann, Ch. Z. **24,** 1013; v. Kügelgen, Ch. Z. **24,** 1060; Z. Elektroch. **7,** 541). Die Reduktion der Chloride vollzieht sich nach: $2MCl + 4M_2O + CaC_2 = 5M_2 + CaCl_2 + 2CO_2$; CO tritt nur bei grossem Ueberschusse von CaC_2 auf.

Calciumkarbidammoniakacetylen $CaC_2 . C_2H_2 . (NH_3)_4$ entsteht durch Einwirkung von C_2H_2 auf Calciumammonium $Ca(NH_3)_4$ bei — 80°. Prismatische, durchsichtige Kryst.; zersetzen sich an der Luft unter Abgabe von C_2H_2 und NH_3, bei 150° bleibt reines CaC_2 zurück (Moissan, C. r. **127,** 911; Ch. C. **99,** I, 174).

Calciumkarbonat $CaCO_3$. Bildung und Umwandlung von Kalkspath und Aragonit. Nach Vater entsteht bei der Einwirkung von Alkalikarbonatlsgn. auf Gips und Anhydrit bei niedriger T. ausschliesslich Kalkspath; Aragonit kann sich im stabilen Zustande nur oberhalb 30° abscheiden (Z. Kryst. **31,** 538). — Nach Foote wandelt sich der aus einer heissen Lsg. von $CaCl_2$ mit Natriumkarbonat in der Aragonitform gefällte $CaCO_3$ bei 100° in Calcit um. Die Löslichkeit des Aragonits ist höher als die des Calcits. Die molekulare Umwandlungswärme beträgt 0,39 Cal. (Z. phys. Ch. **33,** 740).

Nach Adler ist die Aragonitform des durch $CaCl_2$-Lsg. mit $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. gefällten $CaCO_3$ um so beständiger, je konzentrirter die Karbonatlsg. ist, während die Konz. der $CaCl_2$-Lsg. fast ohne Einfluss ist. Bei Anwendung verd. $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. erfolgt die Umwandlung in Calcit schon bei 22°, bei ganz konzentrirter dagegen erst bei 32°. Der aus verd. Lsgn. gefällte Aragonit besteht aus perlschnurartig aneinandergereihten, mikroskopischen Krystallen, der aus konz. Lsgn. gefällte aus einzelnen Kügelchen. Bei 2 Atm. Druck bleibt der Aragonit unverändert, bei 4—5 Atm. erfolgt Umwandlung. Der durch $(NH_4)_2CO_3$ gefällte Aragonit darf höchstens bei 60° getrocknet werden,

während durch Na_2CO_3-Lsg. gefällter T. bis 100° verträgt (Adler, Z. angew. Ch. **1897,** 431; Ch. C. **97,** II, 600).

Ueber die Brenntemperatur von Kalkstein und Marmor in Luft oder CO_2-Atmosphäre siehe Herzfeld (Z. Rübenzucker-Ind. **1897,** 820; Ch. C. **97,** II, 932).

Zersetzung mit Säuren. Bei Gegenwart von Alk. wird $CaCO_3$ durch HCl und HNO_3 neutralisirt, dagegen erfolgt die Umsetzung mit H_2SO_4 und Essigsäure nur ausserordentlich langsam. Die Neutralisation von 10 ccm verd. H_2SO_4 mit 90 ccm absol. Alk. durch $CaCO_3$ erfordert über 4 Monate (Vallée, C. r. **132,** 690; Ch. C. **1901,** I, 875).

Löslichkeit. Nach Bodländer ist $CaCO_3$ in wässeriger Lsg. zu etwa 80% hydrolytisch im Sinne der Gleichung: $2CaCO_3 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2$ zerfallen (Z. phys. Ch. **35,** 23); das neutrale Karbonat ist demnach in Lsg. nur beständig, wenn die Lsg. eine gewisse Menge freier CO_2 enthält; ebenso verhält sich Baryumkarbonat; vergl. auch unter Natriumbikarbonat und Cameron und Briggs (Journ. of Phys. Ch. **5,** 537; Ch. C. **1902,** I, 163).

Nach Pollacci (L'Orosi **19,** 217; Ch. C. **96,** II, 946) löst sich $CaCO_3$ in 9662 Thln. H_2O von 12°, in 6904 Thln. von 100°.

Treadwell und Reuter (Z. anorg. Ch. **17,** 170) haben die Existenz von Calciumbikarbonat in von „überschüssiger CO_2“ freiem Wasser wahrscheinlich gemacht; auf eine solche Beständigkeit — wenigstens in engen Grenzen — deuten auch Versuche von Kippenberger hin (B. ph. Ges. **1895,** 252). Die Löslichkeit von $Ca(HCO_3)_2$ beträgt bei 15° und Atmosphärendruck (mittlerer Barometerstand von Zürich) 0,3850 g im Liter Wasser. Eine hydrolytische Spaltung solcher Lsgn. ist bei 15 und 18° aus der elektrischen Leitfähigkeit nicht erkennbar. Siehe auch die Abhängigkeit der Löslichkeit vom Partialdruck der CO_2 und der im Wasser gelösten freien CO_2 (Treadwell und Reuter). In verd. NaCl-Lsgn. (1/10-norm.) lösen sich 0,3320 g $Ca(HCO_3)_2$ pro Liter; in konz. NaCl-Lsgn. ist $CaCO_3$ bedeutend löslicher als in Wasser; ebenso in Alkalisulfat und -nitrat (Kippenberger, Forschungsber. Lebensm. etc. **1894,** 227, 263).

Calcium und Silicium.

Calciumsilicid $CaSi_2$ bildet sich bei der Calciumkarbid-Darstellung, wenn CaO im Ueberschusse zugegen ist, in Form grauer, metallisch glänzender Körner (Moissan siehe unter Calciumkarbid; Le Chatelier, Bl. [3] **17,** 793; Ch. C. **97,** II, 790); wird dargestellt durch Erh. eines Gemisches von CaO oder $CaCO_3$ mit Quarz und Kohle im elektrischen Ofen oder aus Calciumkarbid und Sand im elektrischen Ofen: $CaCO_3 + 2SiO_2 + 7C = CaSi_2 + 7CO$. — Metallisch glänzende Masse von krystallin. Bruch. Oxydirt sich an der Luft und wird durch Wasser nach: $CaSi_2 + 6H_2O = Ca(OH)_2 + 2SiO_2 + 10H$ zersetzt. Mit verd. Säure bildet sich Silikoacetylen Si_2H_2 (Bradley), dagegen nach

de Chalmot SiH_4 (de Chalmot, Am. **18,** 319; Ch. C. **96,** I, 1186; Bradley, Ch. N. **82,** 149; Ch. C. **1900,** II, 890).

Calciumsilikate. Ueber die Darstellung von $CaO . SiO_2$, $2CaO . SiO_2$ und $3CaO . SiO_2$ im elektrischen Ofen siehe Oddo (R. A. L. [5] **5,** I, 361; Ch. C. **96,** III, 228). Eine Schmelze von $6CaO$ mit $1SiO_2$ enthält $2CaO . SiO_2$ (Orthosilikat) und freien Kalk.

Calcium und Zinn.

Sn verbindet sich, etwas über seinen S. erh., mit metallischem Ca zu einer weissen, krystallin. Legirung, welche 3,82 % Ca enthält und H_2O langsam zersetzt. SG. 6,70 (Moissan, C. r. **127,** 584; Ch. C. **98,** II, 1116).

R. J. Meyer.

Strontium.

i. AG. 87,6; d. AG. 86,94.

Vorkommen. Sr findet sich in Eruptivgesteinen, besonders nordamerikanischen, aller Formationen. Gewöhnlich beträgt der Gehalt an BaO und SrO 0,01 %, zuweilen steigt er auf 0,37 % SrO (Hillebrand, Am. Soc. **16,** 81; Ch. C. **94,** I, 920).

Atomgewicht. Aus dem Verhältniss von wasserfreiem SrB_2 zu Ag berechnete Richards (Z. anorg. Ch. **8,** 253) das Atomgewicht Sr = 87,66 (O = 16).

Reindarstellung von Strontiumsalzen (Sörensen, Z. anorg. Ch. **11**, 305).

Metall. Darstellung durch Dest. von Strontiumamalgam im Vakuum (Guntz, C. r. **133,** 1209; Ch. C. **1902,** I, 247).

Strontium und Wasserstoff.

Strontiumhydrür SrH_2. Darstellung. Entsteht als weisse Masse, wenn eine Legirung aus Strontium und Cadmium bei dunkler Rothglut mit H behandelt wird (Gautier, C. r. **133,** 1005; Ch. C. **1902,** I, 174); aus Strontiumamalgam und H; hierbei muss vor dem Ueberleiten des H das Quecksilber im Vakuum fast vollkommen abdest. werden (Guntz, C. r. **133,** 1209; Ch. C. **1902,** I, 247).

Eigenschaften. Weisse Masse, zersetzt Wasser lebhaft, wird in der Wärme von Cl angegriffen. Verbrennt bei Rothglut langsam, ist ein energisch wirkendes Reduktionsmittel (Gautier, C. r. **134,** 100; Ch. C. **1902,** I, 397).

Strontium und Sauerstoff.

Strontiumoxyd SrO. Unter der Einwirkung des elektrischen Lichtbogens von 50 Volt und 75 Amp. kryst. Strontiumoxyd im elektrischen Ofen. Bei Anwendung eines Stromes von 70 Volt und 350 Amp.

schmilzt reines SrO zu einer durchsichtigen Flüss., die nach dem Erkalten zu Kryst. erstarrt. SrO schmilzt leichter als CaO (Moissan, C. r. **115,** 1034; A. ch. [7] **4,** 136; Ch. C. **93,** I, 198; **95,** I, 257).

Strontiumhydroxyd (bei 110° im Vakuum getrocknet) gibt bei einstündigem Erh. auf 590° 3,0%, auf 650° 14%, auf 710° 100% SrO (Herzfeld und Stiepel, Z. Rübenzucker-Ind. **1898,** 833; Ch. C. **98,** II, 1197).

Strontiumsuperoxyd. Thermische Verhältnisse bei der Einwirkung von H_2O_2 auf SrO siehe de Forcrand (C. r. **130,** 1017, 1388; Ch. C. **1900,** I, 1011; II, 17 und 18).

Strontium und Chlor.

Strontiumchlorid $SrCl_2$. S. 854° (Mc Crae; Wiedem. A. **55,** 95).

Strontium und Brom.

Strontiumbromid $SrBr_2$. Aus einer alkohol. Lsg. scheiden sich bei längerem Stehen rhombische Kryst. der Zusammensetzung $2SrBr_2 . 5C_2H_6O$ ab (Fonzes-Diacon, J. ph. [6] **1,** 59; Ch. C. **95,** I, 470).

Strontiumoxybromid $SrBr_2 . SrO + 9H_2O$ entsteht durch Kochen einer Lsg. von 300 g $SrBr_2$ in 250 ccm H_2O mit 30 g SrO. Beim Abkühlen scheiden sich Prismen aus. Lösungswärme in HBr + 16,45 Cal. Bildungswärme + 45,35 Cal. Durch wasserentziehende Mittel bildet sich $SrBr_2 . SrO + 3H_2O$; Lösungswärme + 38,3 Cal., Bildungswärme + 32,5 Cal. (Tassilly, C. r. **120,** 1338; **122,** 812; A. ch. [7] **17,** 38; Ch. C. **95,** II, 210; **96,** I, 1124; **99,** I, 1180).

Strontium und Jod.

Strontiumjodid SrJ_2. Das in Tafeln kryst. SrJ_2 hat nach Tassilly (C. r. **122,** 82; Bl. [3] **15,** 205; Ch. C. **96,** I, 414) die Formel $SrJ_2 + 7H_2O$, nicht $SrJ_2 + 6H_2O$. Die wässerige Lsg. ist klar, farblos, neutral. Die Lösungswärme des Hydrates in H_2O von 15° beträgt pro Mol. — 4,47 Cal. Die Bildungswärme des Hydrates:

$$Sr\ (fest) + J_2\ (Gas) + 7H_2O\ (flüss.) = SrJ_2 . 7H_2O + 158{,}07\ cal.$$
$$Sr\ (fest) + J_2\ (fest) + 7H_2O\ (flüss.) = SrJ_2 . 7H_2O + 147{,}27\ cal.$$

Die Lösungswärme des wasserfreien SrJ_2 in H_2O von 16° beträgt pro Mol. + 20,5 Cal., die Bildungswärme:

$$Sr + J_2\ (Gas) = SrJ_2 + 11{,}23\ Cal.$$
$$Sr + J_2\ (fest) = SrJ_2 + 112{,}3\ Cal.$$

(Tassilly, C. r. **120,** 733; A. ch. [7] **17,** 38; Ch. C. **95,** I, 998; **99,** I, 1180).

Strontiumoxyjodid $2SrJ_2 . 5SrO + 30H_2O$ wird in ähnlicher Weise erhalten wie das Oxybromid. Feine Nadeln (Tassilly, C. r. **120,** 1338; Ch. C. **95,** II, 210).

Strontium und Schwefel.

Strontiumsulfid SrS. Darstellung durch Erh. von $SrSO_4$ mit Kohle im elektrischen Ofen. Krystalle des regulären Systems. SG. 3,7 (Mourlot, C. r. **127**, 408; A. ch. [7] **17**, 510; Ch. C. **98**, II, 853; **99**, II, 514). — Beim Ueberleiten von H_2S über erh. $SrCO_3$ oder SrO bildet sich SrS als weisse, körnige, an der Luft leicht veränderliche, nicht phosphorescirende Masse. Bei Rothglut ist die Reaktion

$$SrO + H_2S = SrS + H_2O$$

umkehrbar. Bei Gegenwart von überschüssigem Wasserdampf entsteht fast ausschliesslich $Sr(OH)_2$ (Mourelo, C. r. **125**, 775; Ch. C. **98**, I, 16).

Phosphorescirendes SrS wird am besten dargestellt, indem 285 g $SrCO_3$, 62 g Schwefel, 4 g kryst. Na_2CO_3, 2,5 g NaCl und 0,4 g basisches Wismuthnitrat fein gepulvert und gemischt in einem irdenen Tiegel mit einer 2 cm dicken Schicht Stärke bedeckt und 5 Std. im Koksfeuer auf lebhafte Rothglut erh. werden. Beim langsamen Abkühlen (10—12 Std.) resultirt eine fast weisse, körnige Masse, welche durch die geringste Lichteinwirkung stark phosphorescirend wird. Durch Pulverisiren geht die Phosphorescenz verloren, erscheint aber wieder nach dem Erh. mit Stärke auf lebhafte Rothglut. Das so erhaltene SrS entwickelt beim Befeuchten mit H_2O nicht gleich H_2S, verd. Säuren wirken weniger schnell ein. Die Farbe des Phosphorescenzlichtes ist grün. Das nicht phosphorescirende SrS geht, wenn man es 3 Std. lang auf lebhafte Rothglut erh., in phosphorescirendes über, es enthält dann etwa 1 % $SrSO_4$. Auch die durch Erh. von Strontiumthiosulfat erhaltenen Gemenge von SrS, S und $SrSO_4$, sowie die durch Erh. des Sulfits gewonnenen von SrS und $SrSO_4$ zeigen gelblich-grüne Phosphorescenz. Beim innigen Mischen des phosphorescirenden SrS mit $BaSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ wird die „Aktivität“ diesen Körpern induzirt. Ebenso wie durch Wismuthnitrat wird auch durch Mangankarbonat nicht phosphorescirendes SrS beim Glühen aktiv (Mourelo, C. r. **124**, 1024, 1237, 1521; **125**, 462, 1098; **126**, 420, 904, 1508; **127**, 229, 372; **128**, 427, 557, 1239; **129**, 1236; Ch. C. **97**, II, 96, 329; **98**, I, 601, 918; **98**, II, 626, 794; **99**, I, 660, 821; **99**, II, 12; **1900**, I, 245).

Strontiumsulfat $SrSO_4$. Ueber die Löslichkeit und die Existenz eines Doppelsalzes $x\,SrSO_4 + y\,K_2SO_4$ siehe Wolfmann (Oesterr.-ung. Z. Zuckerind. **25**, 986, 997; Ch. C. **97**, I, 632).

Strontium und Stickstoff.

Strontiumhyponitrit $Sr(NO)_2 + 5\,H_2O$. Darstellung wie die des Ca-Salzes (Kirchner, Z. anorg. Ch. **16**, 424). Vergl. Maquenne (A. ch. [6] **18**, 551). Bildet mit Essigsäure die Verbindung

$$Sr(NO)_2 + Sr(C_2H_3O_2)_2 + 2\,C_2H_4O_2 + 3\,H_2O$$

(siehe unter Ca- und Ba-Hyponitrit) (Maquenne).

Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$ gibt mit Strontiumchlorat Mischkrystalle; es besteht Isodimorphie zwischen beiden Salzen (H. Traube, Z. Kryst. **23**, 131). Reindarstellung siehe Sörensen (Z. anorg. Ch. **8**, 253).

Strontiumimidosulfonat siehe Divers und Haga (Ch. N. **74**, 269; Ch. C. **97**, I, 19).

Strontium und Phosphor.

Strontiumphosphid Sr_3P_2 entsteht durch Reduktion von reinem, kryst. $Sr_3(PO_4)_2$ mit C im elektrischen Ofen. Rothbraune, an feuchter Luft schnell veränderliche Krystalle vom SG. 2,68, schmelzbar im elektrischen Ofen. H_2O wird unter Bildung von PH_3 zersetzt. Im Cl-Strom verbrennt es bei 30°, Br wirkt erst bei 170—175° ein (Jaboin, C. r. **129**, 762; Ch. C. **1900**, I, 92).

Strontiumapatit $3\,Sr_3(PO_4)_2 \cdot SrFl_2$ wird analog dargestellt wie der Baryumapatit (s. d.). Die ihrer Zusammensetzung nach der Thomasschlacke entsprechende Verbindung $Sr_3(PO_4)_2 \cdot SrO$ wird durch Schmelzen von 15 g $Sr(OH)_2$ mit 7 g NaOH und Eintragen von 6 g Na_2HPO_4 in kleinen quadratischen Tafeln erhalten (v. Woyczynski, Z. anorg. Ch. **6**, 310).

Strontium und Arsen.

Strontiumarsenid. Darstellung. Eine Mischung von 100 Thln. Strontiumarseniat wird mit 18 Thln. Kohle im elektr. Ofen durch einen Strom von 950 Amp. und 45 Volt 3 Min. lang erh. Dunkelrothbraune, geschmolzene Masse, von krystallin. Bruch. SG. bei 15° 3,6 (Lebeau, C. r. **129**, 47; Bl. [3] **2**, 931; Ch. C. **99**, II, 333).

Strontiumorthoarsenit $Sr_2(AsO_3)_2$ (?) aus K_3AsO_3 und $SrCl_2$. Weisser flockiger Niederschlag (Stavenhagen, J. pr. **51**, 1; Ch. C. **95**, I, 676).

Strontiumpyroarsenit $Sr_2As_2O_5 + 2\,H_2O$, erhalten aus alkohol. Lsg. von $SrCl_2$ mittelst einer wässerigen Lsg. von As_2O_3 und Auswaschen mit Alk. als weisser flockiger Niederschlag, lösl. in Wasser und Säuren (Stavenhagen).

Strontiumnatriumsulfoxyarseniat $Sr_3Na_2(AsO_3S)_2 + 17\,H_2O$ fällt aus der Lsg. von Na_3AsO_3S mit $SrCl_2$-Lsg. aus (Mac Cay, Ch. Z. **21**, 487).

Strontium und Antimon.

Strontiumorthosulfantimonit $Sr_3Sb_2S_6 + 10\,H_2O$. Farblose Kryst. (Siehe das entsprechende Ba-Salz.)

Strontiumpyrosulfantimonit $Sr_2Sb_2S_5 + 15\,H_2O$. Gelbe Kryst. (Siehe die entsprechende Ba-Verbindung.) (Pouget, C. r. **126**, 1792; Ch. C. **98**, II, 329).

Strontium und Kohlenstoff.

Strontiumkarbonat $SrCO_3$ wird bei einstündigem Erh. auf 1100° nicht zersetzt, bei 1190° zu 37%, bei 1250° vollständig (Herzfeld und Stiepel, Z. Rübenz.-Ind. **1898,** II, 1197).

Strontium und Silicium.

Strontiumsilicid $SrSi_2$ wird erhalten wie das entsprechende Calciumsilicid (s. d.); unterscheidet sich von demselben dadurch, dass es mit Säuren kein Silikoacetylen entwickelt (Bradley, Ch. N. **82,** 149; Ch. C. **1900,** II, 890).

R. J. Meyer.

Baryum.

i. AG. 137,4; d. AG. 136,4.

Vorkommen. Ba ist ebenso wie Sr (s. d.) in Eruptivgesteinen, namentlich nordamerikanischen, weit verbreitet. Der Gehalt derselben an BaO beträgt gewöhnlich 0,01 %, der gefundene Maximalgehalt beträgt 0,76 % (Hillebrand, Am Soc. **16,** 81; Ch. C. **94,** I, 920).

Atomgewicht 137,44 (Richards, Ch. N. **69**; Z. anorg. Ch. **6,** 89), bestimmt aus dem Verhältniss $BaCl_2 : AgCl$.

Darstellung des Metalls. Entgegen der Angabe von Maquenne (Bl. [3] **7,** 367; Ch. C. **92,** II, 203) kann man durch sehr langsames Erh. bis zu 1000° im elektrischen Ofen das Hg aus Baryumamalgam vollständig abdest. (Guntz, C. r. **133,** 872; Ch. C. **1902,** I, 14). — Eine kritische Bearbeitung der zur Darstellung des Ba empfohlenen Methoden siehe bei Stansfield (Memoirs and Proc. Manchester Lit. and Philos. Soc. **46,** I, Nr. 4; Ch. C. **1902,** I, 247). — Bei der Reduktion von BaO_2 mit Al nach dem Verfahren von Goldschmidt entstehen Ba-Al-Legirungen (Stansfield).

Eigenschaften. Das Metall zeigt an frischer Schnittfläche silberweissen Metallglanz; S. ca. 1150°; Erstarrungsp. unter 1000° (Guntz). — (Vergl. Frey, A. **183,** 367.)

Spektrum. Ueber den ultrarothen Theil siehe Lehmann (Arch. wiss. Phot. **2,** 216).

Baryum und Wasserstoff.

Baryumhydrür BaH_2. Wird Baryumamalgam im eisernen Schiffchen im H-Strome auf ca. 1400° erh., so entsteht das Hydrür als geschmolzene graue Masse, SG. 4,21, schmilzt bei ca. 1200° unter theilweiser Verflüchtigung, verflüchtigt sich im H-Strome ohne Zersetzung bei 1400°, wird durch Wasser nach $BaH_2 + H_2O = Ba(OH)_2 + 2H_2$ zersetzt, durch Erh. im N-Strome etwas oberhalb Rothglut in Baryumnitrid übergeführt: $3BaH_2 + 2N = Ba_3N_2 + 3H_2$ (Guntz, C. r. **132,** 963; Ch. C. **1901,** II, 1139).

Baryum und Sauerstoff.

Baryumoxyd BaO. Bildung. Beim Erh. von $BaSO_4$ mit Kohle im elektrischen Ofen, indem zunächst BaS gebildet wird, das bei der hohen T. mit überschüssigem $BaSO_4$ reagirt: $3BaSO_4 + BaS = 4BaO + 4SO_2$ (Bradley und Jacobs, D.R.P. 111667). Die neueren Patente zur Herstellung von BaO bespricht Heinz (Ch. Z. **25,** 199).

Eigenschaften. Im elektrischen Ofen verflüssigt sich BaO bei Anwendung eines Stromes von 25 Amp. und 50 Volt; bei höherer Spannung verflüchtigt es sich; beim Erkalten der Schmelze kryst. es (Moissan, C. r. **115,** 1034; A. ch. [7] **4,** 136; Ch. C. **93,** I, 198; **95,** I, 257). — Trockenes HCl-Gas greift BaO schon bei gew. T. an (Veley, Ch. N. **71,** 34; B. **29,** 577).

Baryumhydroxyd $Ba(OH)_2$. Darstellung. Aus BaS und Wasserdampf (Leroy und Seggy, D.R.P. 100969); durch Elektrolyse von $BaCl_2$-Lsgn. unter Anwendung lösl. Metallanoden (Taquet, D.R.P. 71783).

Baryumsuperoxyd BaO_2. Thermische Daten über die Bildung des wasserfreien und wasserhaltigen BaO_2 siehe de Forcrand (C. r. **130,** 716, 778, 834, 1017, 1388; Ch. C. **1900,** I, 845, 946, 1011; **1900,** II, 17, 18).

Baryum und Chlor.

Baryumchlorid $BaCl_2$. Ueber das Vorkommen von $BaCl_2$ in Quellwasser siehe White (Analyst **24,** 67; Ch. C. **99,** I, 857). — Die Absorptionsfähigkeit für H_2O-Dampf (Busnikoff, J. russ. phys.-chem. Ges. **30,** 418; Ch. C. **98,** II, 745). S. 1059° (Mc Crae, Wiedem. A. **55,** 95).

Baryumoxychlorid $BaCl_2 . BaO + 5H_2O$. Bildungswärme + 41,2 Cal.; Lösungswärme in HCl: + 18,5 Cal. (Tassilly, C. r. **122,** 812; A. ch. [7] **17,** 38; Ch. C. **96,** I, 1124; **99,** I, 1180).

Baryum und Brom.

Baryumoxybromid $BaBr_2 . BaO + 5H_2O$ kryst. nach Zusatz von 30 g $Ba(OH)_2$ zu einer heissen Lsg. von 300 g $BaBr_2$ in 330 ccm H_2O durch kurzes Erh. und Abkühlen des Filtrates in feinen Nadeln. Durch wasserentziehende Mittel entsteht daraus $BaBr_2 . BaO + 2H_2O$. Lösungswärme des Pentahydrates + 19,5 Cal., Bildungswärme + 41,2 Cal.; Lösungswärme des Dihydrates + 33,8 Cal., Bildungswärme + 26,9 Cal. (Tassilly, C. r. **120,** 1338; A. ch. [7] **17,** 38; Ch. C. **95,** II, 210; **99,** I, 1180).

Baryum und Jod.

Baryumjodid BaJ_2. Die Lösungswärme des wasserfreien Salzes in H_2O von 16° beträgt pro Mol. + 10,3 Cal., die Bildungswärme: $Ba + J_2$ (Gas) $= BaJ_2 + 13,7$ Cal.; $Ba + J_2$ (fest) $= BaJ_2 + 2,9$ Cal.

(Tassilly, C. r. **120**, 734; A. ch. [7] **17**, 38; Ch. C. **95**, I, 998; **99**, I, 1180).

Baryumoxyjodid $BaJ_2 . BaO + 9H_2O$ kryst. nach Versetzen einer kalt ges. Lsg. von $Ba(OH)_2$ mit dem gleichen Gewicht kryst. BaJ_2. Farblose Prismen. Lösungswärme in HJ + 11,76 Cal.; durch wasserentziehende Mittel entsteht daraus $BaJ_2 . BaO + 2H_2O$; Lösungswärme + 33,3 Cal. (Tassilly, C. r. **120**, 1338; A. ch. [7] **17**, 38; Ch. C. **95**, II, 210; **99**, I, 1189).

Baryum und Schwefel.

Baryumsulfid BaS. Darstellung. Durch Erh. von Baryumsulfat mit Kohle im elektrischen Ofen mittelst eines Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt (4 Min.). Man erhält so reguläre Krystalle; bei längerem, höherem Erh. entsteht Karbid. Aus amorphem BaS bildet sich das kryst. durch Erh. im elektrischen Ofen im Kohleschiffchen mittelst eines Stromes von 900 Amp. und 50 Volt bis zum Schmelzen. — SG. bei 15° 4,0—4,3. Beim Erh. mit Kohle im elektrischen Ofen geht es in BaC_2 über (Mourlot, C. r. **126**, 643; A. ch. [7] **17**, 510; Ch. C. **98**, I, 770; **99**, II, 514).

Baryumsulfat $BaSO_4$. Löslichkeit in Wasser. 1 Thl. $BaSO_4$ wird bei 18° von 436700 Thln. H_2O gelöst (Kohlrausch und Rose, Z. phys. Ch. **12**, 241), nach Hollemann bei 18,4° von 429700 Thln. (Z. phys. Ch. **12**, 130); dagegen fanden Fresenius und Hintz (Z. anal. Ch. **35**, 170) die Löslichkeit von $BaSO_4$ im Bildungsmomente, d. h. bei Neutralisation von $Ba(OH)_2$-Lsg. mit H_2SO_4, 1 : 100000; dem gegenüber weist Küster (Z. anorg. Ch. **12**, 261) darauf hin, dass eine solche Lsg. infolge mangelnden Bodenkörpers übersättigt ist. — Bei Gegenwart von H_2SO_4 oder $BaCl_2$ ist die Löslichkeit des $BaSO_4$, wie vorauszusehen, eine geringere, ebenso bei Gegenwart von NH_4Cl oder NaCl oder HNO_3 (Fresenius und Hintz, Küster). — Nach Hulett (Z. phys. Ch. **37**, 385) ist die Löslichkeit des $BaSO_4$ abhängig von seiner Korngrösse. Bei einer Korngrösse von nicht unter 0,0019 mm beträgt dieselbe 2,29 Millimol. im Liter, bei einer solchen von 0,0001 mm steigt sie auf 4,5 Millimol., bei noch feinerer Verreibung mit Quarz um weitere 20%. — Ueber die Löslichkeit von $BaSO_4$ in $Na_2S_2O_3$ siehe Fresenius (Z. anal. Ch. **30**, 459); Salzer (ibid. **31**, 377). In gleichen Theilen Na_2SO_4 und $Na_2S_2O_3$ von $^1/_{10}$-normaler Konz. entsteht auf Zusatz von $BaCl_2$ kein Niederschlag (Dobbin, Soc. Ind. **20**, 218; Ch. C. **1901**, I, 1114). — Beim Mischen einer 40%igen Baryumacetatlsg. mit einer 60%igen Aluminiumsulfatlsg. im äquimolekularen Verhältniss tritt die Fällung erst bei längerem Stehen oder auf Zusatz von H_2O ein (Buchner, Ch. Z. **17**, 878).

Bei der Fällung des $BaSO_4$ in Gegenwart von Ferrisalz geht stets Eisen in den Niederschlag in einer Form ein, in der es sich nicht auswaschen lässt. Jannasch und Richards haben wahrscheinlich gemacht, dass hierbei das Eisen als komplexes Baryumferrisulfat mitgefällt wird (J. pr. [2] **29**, 321). Vergl. Schneider (Z. phys. Ch. **10**, 425). Während Lunge diese Mitfällung des Eisens

durch vorhergehende Fällung desselben mit NH_3 vermeidet, führen Küster und Thiel das gelöste Ferrisalz in komplexes Ferrioxalat über, wonach auf Zusatz von $BaCl_2$ reines $BaSO_4$ ausfällt. Ob Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz dieselben Dienste leistet, erscheint noch zweifelhaft. Literatur hierzu: Gladding (Am. Ch. Soc. **16,** 398; **17,** 397); Küster und Thiel (Z. anorg. Ch. **19,** 97; **21,** 73; **22,** 424; **25,** 319); Richards (Z. anorg. Ch. **23,** 383); Hertling (Am. Ch. Soc. **18,** 404; Ch. C. **99,** I, 948). Dagegen Lunge (Z. anorg. Ch. **19,** 454; **21,** 194); Meineke (Z. anal. Ch. **38,** 209, 351); Heidenreich (Z. anorg. Ch. **20,** 233).

Baryum und Stickstoff.

Baryumhyponitrit $Ba(NO)_2 + 4H_2O$. Maquenne (A. ch. [6] **18,** 551) erhielt das Ba-Salz durch Einwirkung von $BaCl_2$ auf das Ag-Salz. Es enthält nach ihm wechselnde Wassermengen. Bildet mit Essigsäure die Verbindung $Ba(NO)_2 + Ba(C_2H_3O_2)_2 + 2C_2H_4O_2 + 3H_2O$. — Nach Kirschner wird das Ag-Salz in starkem Ammoniak gelöst, zur Lsg. eine ammoniakalische Lsg. von Baryumacetat gesetzt, das ausgeschiedene krystallin. Salz mit NH_3, dann mit Alk. und Ae. gewaschen. Es hat dann die konstante Zusammensetzung $Ba(NO)_2 + 4H_2O$ (Z. anorg. Ch. **16,** 424).

Baryumnitrit. Arndt (Z. anorg. Ch. **27,** 341) empfiehlt zur Herstellung des reinen Salzes die doppelte Umsetzung von Silbernitrit mit Baryumchlorid, wobei vortheilhaft das Silbernitrit mit reinem Seesande zertheilt wird. Die Zusammensetzung ist $Ba(NO_2)_2 + H_2O$, obwohl das Salz infolge Verwitterung meist einen geringeren Wassergehalt aufweist. S. 220°. Beim Erh. des trockenen Salzes tritt geringe Zersetzung ein; die Lsg. des erh. Salzes reagirt alkalisch.

Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$ gibt Mischkrystalle mit $Ba(ClO_3)_2$ und mit $Ba(BrO_3)_2$ (H. Traube, Z. Kryst. **23,** 131).

Baryumsalze von Schwefel-Stickstoffsäuren.

Baryumamidosulfonat $Ba(SO_3NH_2)_2$ siehe Divers und Haga (Ch. N. **74,** 277; Ch. C. **97,** I, 11). Zersetzt sich beim Erwärmen in Ammoniumimidosulfonat $NH(SO_3NH_4)_2$, NH_3, Schwefelstickstoff und N.

Baryumammoniumimidosulfit $Ba(SO_2NHSO_2NH_4)_2$, aus dem NH_4-Salze (s. d.) mit $BaCl_2$ erhalten (Divers und Ogawa).

Baryumkaliumnitrososulfat $K_2BaSN_2O_5$ (vergl. K- und Na-Salz, sowie unter Schwefel-Stickstoffsäuren). Erhalten durch Fällung einer bei 0° bereiteten Lsg. des K-Salzes mit $BaCl_2$ (Hantzsch, B. **27,** 3271).

$Ba(H_3N_2S_2O_3)_2$; die diesem Salze entsprechende freie Säure befindet sich unter den Zersetzungsprodukten des Ammoniumamidosulfits (s. d.) (Divers, Soc. **77,** 327; Ch. C. **1900,** I, 1259).

Baryum und Phosphor.

Baryumphosphid Ba_3P_2. Darstellung und Eigenschaften wie bei Strontiumphosphid (s. d.). SG. 3,183; Cl wirkt bei 90°, Br bei 260 bis 300° ein (Jaboin, C. r. **129,** 762; Ch. C. **1900,** I, 92).

Monobaryumphosphat $Ba(H_2PO_4)_2$. Die Zersetzung durch H_2O ist der des Monocalciumphosphates analog (s. d.) (Viard, C. r. **127,** 178; Bl. [3] **19,** 749; Ch. C. **98,** II, 469).

Baryumapatit $3Ba_3(PO_4)_2 . BaFl_2$. Die dem Apatit entsprechende Ba-Verbindung wird dargestellt, indem in eine H_3PO_4-Lsg. aus 1,88 g P 26,24 g $Ba(NO_3)_2$, in HNO_3-haltigem Wasser gelöst, und 0,7 g einer 57%igen HFl eingetragen werden. Es scheiden sich körnige Kryst. aus. Die der Thomasschlacke entsprechende Ba-Verbindung wird erhalten durch Schmelzen von 14 g reinem $Ba(OH)_2$ und 4 g NaOH in einem Ag-Tiegel bei möglichstem Luftabschluss und Eintragen von 5 g Na_2HPO_4. Es scheiden sich kleine quadratische Tafeln ab, die durch Auskochen mit H_2O gereinigt die Zusammensetzung

$$Ba_3(PO_4)_2 . BaO$$

zeigen (v. Woyczynski, Z. anorg. Ch. **6,** 310).

Baryummetaphosphat. Die elektrische Leitfähigkeit der Lsg. siehe Wiesler (Z. anorg. Ch. **28,** 177).

Baryumtrimetaphosphimat. Stokes stellte fest, dass die Trimetaphosphimsäure Ba-Salze von sehr variirender Zusammensetzung liefert, die eine ausgeprägte Neigung zur Doppelsalzbildung zeigen. (Vergl. die Na-, K-, NH_4-Salze.)

Baryumnatriumtrimetaphosphimat $BaNaH_3P_3N_3O_6 + 1\frac{1}{2}(?)H_2O$ wird erhalten durch Fällung eines lösl. Trimetaphosphimats bei Gegenwart von Na-Salzen. Schweres, in Wasser fast unlösl. Krystallpulver.

Baryumtetrametaphosphimat $Ba_2H_4P_4N_4O_8 + 2H_2O$ fällt aus der Lsg. eines der NH_4-Salze der Tetrametaphosphimsäure auf Zusatz von $BaCl_2$. Mikroskop. Nadeln, in Wasser unlösl. (Stokes, Am. **18,** 629, 780; Ch. C. **96,** II, 965; **97,** I, 14).

Baryum und Arsen.

Baryumarsenid Ba_3As_2. Darstellung durch Erh. von 70 Thln. Baryumarseniat mit 10 Thln. Kohle im elektrischen Ofen. Gleicht dem Strontiumarsenid. Mit den Halogenen, mit O, S, H_2O, Metalloxyden und Oxydationsmitteln reagirt es energischer als Ca_3As_2 und Sr_3As_2 (Lebeau, C. r. **129,** 47; Ch. C. **99,** II, 333).

Baryumorthoarsenit $Ba_3(AsO_3)_2$ aus K_3AsO_3 und $BaCl_2$. Weisses amorphes Pulver, etwas lösl. in kaltem, lösl. in warmem Wasser (Stavenhagen, J. pr. [3] **51,** 1; Ch. C. **95,** I, 676).

Baryumpyroarsenit $Ba_2As_2O_5 + 2H_2O$ wird aus wässeriger Lsg. von As_2O_3 mittelst Barytwasser als weisse, flockige Masse gefällt, die lufttrocken 8, bei 100° 2 Mol. Wasser hält (Stavenhagen l. c.).

Tertiäres Baryummonosulfoxyarseniat $Ba_3(AsO_3S)_2 + 6H_2O$ wird durch Umsetzung des entsprechenden Natriumsalzes (s. d.) mit überschüssigem $BaCl_2$ erhalten. Zuerst amorpher, dann krystallin. werdender Niederschlag (Weinland und Rumpf, Z. anorg. Ch. **14,** 42).

Tertiäres Baryumdisulfoxyarseniat $Ba_3(AsO_2S_2)_2 + 7H_2O$ fällt mit $BaCl_2$ aus der Lsg. von disulfoxyarsensaurem Natrium als silberglänzender Niederschlag (Mac Cay, Ch. Z. **21,** 487).

Baryumnatriummonosulfoxyarseniat $BaNaAsO_3S + 9H_2O$. Die Lsg. des tertiären Natriummonosulfoxyarseniates wird mit $BaCl_2$ versetzt. Die Krystalle entsprechen nach Bildung, Zusammensetzung und Form dem von Joly (C. r. **104,** 1702) erhaltenen Baryumnatriumarseniat (Weinland und Rumpf, Z. anorg. Ch. **14,** 42).

Baryumnatriummonoselenoxyarseniat $BaNaAsO_3Se + 9H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von $BaCl_2$ auf das entsprechende Natriumsalz (s. d.) in vierseitigen prismatischen Krystallen (Weinland und Rumpf, Z. anorg. Ch. **14,** 42).

Baryum und Antimon.

Baryumorthosulfantimonit $Ba_3Sb_2S_6 + 8H_2O$ entsteht beim Behandeln von Sb_2S_3 mit einer Lsg. von Baryumsulfhydrat oder neutralem Baryumsulfid in der Wärme. Goldgelbe Kryst.

Baryumpyrosulfantimonit $Ba_2Sb_2S_5 + 8H_2O$ bildet sich bei der Einwirkung von BaS auf Sb_2S_3 in der Kälte, wenn kein Ueberschuss von BaS vorhanden ist. Graugrüne Kryst. Sowohl das Ortho- wie das Pyrosulfantimonit werden durch H_2O unter Bildung einer kastanienbraunen Verbindung $Ba_3Sb_4S_9 + 10H_2O$ zersetzt (Pouget, C. r. **126,** 1792; Ch. C. **98,** II, 329).

Baryum und Kohlenstoff.

Baryumkarbid BaC_2. Darstellung. Durch Schmelzen von Baryt mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen. SG. 3,75; es ist von den drei Erdalkalikarbiden das am leichtesten schmelzbare. Entwickelt mit H_2O wie CaC_2 und SrC_2 nur Acetylen. Chlor wirkt bei 140, Br bei 130°, Jod bei 122° unter Erglühen ein; O und S bei höherer T. (Moissan, C. r. **118,** 683; Ch. C. **94,** I, 856). — BaC_2 ist nicht flüchtig, sondern zersetzt sich wie CaC_2 bei sehr hohen T. im elektrischen Ofen (Gin und Leleux, C. r. **126,** 749; Ch. C. **98,** I, 879).

Baryumkarbonat $BaCO_3$. $BaCO_3$ wird durch einstündiges Erh. auf ca. 1600° im Platintiegel vollständig in BaO übergeführt; das Platin wird hierbei stark angegriffen; in einem innen mit einer Graphitschicht überzogenen Porzellantiegel wird $BaCO_3$ in 1 Std. bei ca. 1450° völlig zersetzt (Herzfeld und Stiepel, Z. Rübenz.-Ind. **1898,** 830; Ch. C. **98,** II, 1197). — Die schwere Zersetzbarkeit des $BaCO_3$ beim Glühen

wird hauptsächlich durch die Bildung einer geschmolzenen Schicht bedingt, die die weitere Zersetzung erschwert. Vollständiger Ausschluss der Luftfeuchtigkeit verhindert dies (Feld, D.R.P. 101734). — $BaCO_3$ ist in wässeriger Lsg. zu etwa 80^0 hydrolytisch gespalten (siehe Calciumkarbonat) (Bodländer, Z. phys. Ch. **35**, 23).

Baryum und Silicium.

Baryumsilicid $BaSi_2$ wird erhalten wie das entsprechende Calciumsilicid (s. d.) und hat analoge Eigenschaften; nur liefert es mit Mineralsäuren kein Silikoacetylen, wie jenes (Bradley, Ch. N. **82**, 149; Ch. C. **1900**, II, 890).

R. J. Meyer.

Beryllium.

i. AG. 9,1; d. AG. 9,03.

Vorkommen. Im Monazitsand von Nordkarolina (O. Boudouard, Bl. [3] **19,** 56—64; C. r. **98,** I, 17; Ch. C. **1898,** I, 435).

Beryll von Pisek (Böhmen) enthält 66,95 % SiO_2 (berechnet 67,00 %), 18,37 % Al_2O_3 (berechnet 19,00 %), 1,41 % Fe_2O_3, 12,29 % BeO (berechnet 14,00 %), 0,56 % CaO, 1,12 % MgO und hat das SG. = 2,684, Edelberyll 2,687 (Karl Vreba, Z. Kryst. **24,** 104 bis 123; Ch. C. **1895,** I, 658). — Beryll vom Montblanc enthält 63,64 % SiO_2, 9,94 % BeO, 19,19 % Al_2O_3, 5,00 % FeO, Spuren CaO, 1,16 % MgO, Glühverlust 1,07 % (L. Duparc und L. Mrazee, Arch. sc. phys. Genève **27,** 659; Z. Kryst. **24,** 647; Ch. C. **1895,** II, 940—941).

Beryll $Al_2Be_3Si_6O_{18}$, a : c = 1 : 0,4989, ist paramagnetisch (V. v. Lang, A. W. [II a] **108,** 557; Z. Kryst. **35,** 208; Ch. C. **1901,** II, 969).

Die beim Behandeln von Beryll mit KOH entstehenden Aetzfiguren bestätigen die Holoëdrie, mit Fluorkalium wurden mehrmals Erscheinungen beobachtet, welche auf ein differentes Verhalten der Oberfläche der Krystalle gegenüber ihrem Inneren hindeuten (Traube, Jahrb. f. Mineral., 10. Beilageband, 454—469; Ch. C. **1896,** II, 130).

Beryll stellt H. Traube (Jahrb. Mineral. [1894] **1,** 275—276; Z. anorg. Ch. **6,** 447) künstlich dar durch Fällen einer Lsg. von $3BeSO_4$ und $1Al_2(SO_4)_3$ mittelst Natronwasserglas und Trocknen des erhaltenen Silikates. 6 g desselben werden 3 Tage lang mit 2,5 g geschmolzener Borsäure in einem Porzellanofen bis etwa 1700° erh. Farblose hexagonale Blättchen der Formel $Al_2B_3Si_6O_{18}$.

Epididymit von Klein-Arö $HNaBeSi_3O_8$ enthielt 10,22 % BeO (Hj. Sjögren, Bull. Geol. Inst. Upsala **4,** 227—230, 1899; Z. Kryst. **34,** 693—694; Ch. C. **1901,** II, 947).

Darstellung. Beryllverbindungen, z. B. Beryllerde oder Chrysoberyll, werden in Gegenwart einer Fl-Verbindung, z. B. $CaFl_2$, und zweckmässig auch einer Halogenverbindung der Alkalien oder Erdalkalien durch den elektrischen Strom zur Weissglut erh. An der Kathode scheidet sich metallisches Be ab (Louis Liebmann, P. **20,**

193; D.R.P. 101326; Ch. C. **1899,** I, 1096). Durch Zugabe anderer Metalle (Cu, Ag, Zn) oder ihrer reduzirbaren Verbindungen zu dem Reaktionsgemisch wird eine Be-Legirung und durch fortgesetzte Anreicherung unter Entfernung des beigemengten Metalles reines Be dargestellt (Louis Liebmann, P. **20,** 816; D.R.P. 104632; Zus.-Patent zu 101326; Ch. C. **1899,** II, 1073).

Berylliumnatriumfluorid BeFl . 2 NaFl wird durch einen starken Strom oder BeFl . NaFl durch einen schwachen Strom bei schwacher Rothglut im Ni-Tiegel elektrolysirt. Der Tiegel dient als negativer Pol, als positiver dient ein Stäbchen Graphitkohle. Man erhält unregelmässige Krystalle des weissen, sehr glänzenden Metalls (P. Lebeau, C. r. **126,** 744—746; Ch. C. **1898,** I, 879).

Eine Lsg. von Berylliumchlorid wird mit Alkalichlorid und etwas NH_4Cl eingedampft und die geschmolzene Salzmasse elektrolysirt. $MgCl_2$ und $CaCl_2$ dürfen nicht zugegen sein. Die T. darf den S. des Be nur wenig überschreiten, da Be sich sonst mit dem Fe des Tiegels legirt (W. Borchers, Z. Elektrotechn. u. Elektrochemie **1895,** 39—40; Ch. C. **1895,** II, 14).

Durch Einwirkung von Al auf das Oxyd entsteht Al_2O_3 und Berylllaluminiumlegirung (Léon Franck, Ch. Z. **22,** 236—245; Ch. C. **1898,** I, 1016).

Durch Erh. der in einer Kalkröhre befindlichen Beryllerde mittelst Knallgasflammen im H-Strom (H. N. Warren, Ch. N. **70,** 102; Ch. C. **1894,** II, 727).

Technische Gewinnung. Das aus Beryll und Beryllerde gewonnene, von SiO_2, Fe und Cr befreite Rohmaterial wird mit Na_2CO_3 gefällt, der Niederschlag in SO_2 gelöst. Beim Kochen fällt $Al_2O_6H_6$ aus. Das Be wird als Karbonat gefällt, mit Kohle gemischt in Br-Dampf erh. und aus dem überdest. Berylliumbromid das Metall durch den elektrischen Strom abgeschieden (H. N. Warren, Ch. N. **72,** 310 bis 311; Ch. C. **1896,** I, 336).

Atomgewicht nach Louis Henri (Bull. Acad. Belg. **30** [1895] 460—465; Z. anorg. Ch. **15,** 474) = 9,1. — Das wahrscheinlichste Atomgewicht ist 9,1 (T. W. Richards, Am. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342).

Werthigkeit. Die Zweiwerthigkeit des Be und die Zusammensetzung seines Oxydes entsprechend der Formel BeO wies A. Combes nach (C. r. **119,** 1221—1223; Z. anorg. Ch. **9,** 245; Ch. C. **1895,** I, 320). — Rosenheim und Paul Woge (Z. anorg. Ch. **15,** 316) fanden als Molekulargrösse des $BeCl_2$ 77,84 und 81,20. Das Chlorid des dreiwerthigen Be müsste die Formel $BeCl_3$ und die Molekulargrösse 119,62 besitzen. Be ist also zweiwerthig (Ch. C. **1897,** II, 1132—1133).

Beryllium und Sauerstoff.

Berylliumoxyd hat nach Maurice Prud'homme (Mon. scient. [4] **9,** I, 411—412; Ch. C. **1895,** II, 264) die Formel BeO (Be = 9,1) und nicht Be_2O_3 (Be = 13,65).

Darstellung. Beryll wird mit Kaliumnatriumkarbonat aufgeschlossen, die pulverisirte, mit H_2O ausgewaschene Schmelze mit H_2SO_4 zur Trockne gedampft, mit H_2O aufgenommen, von SiO_2 abfiltr., das Filtr. mit überschüssigem K_2SO_4 versetzt. Die Hauptmenge der Thonerde scheidet sich als Alaun aus. In der durch $KClO_3$ oxydirten Mutterlauge wird Fe_2O_3 und Al_2O_3 durch vorsichtigen Zusatz von Na_2CO_3 abgeschieden, bis die Lsg. nach dem Kochen keine gelbe Farbe mehr zeigt. Aus dem Filtr. fällt man die Beryllerde mit Na_2CO_3. Dieselbe ist lösl. in HCl, gibt mit Ferrocyankalium keine Bläuung, ist in Ammoniumkarbonat und KOH völlig lösl., die Lsg. in Ammoniumkarbonat gibt mit Ammoniumoxalat keinen Niederschlag (Edward Hart, Am. Soc. **17**, 604—605; Ch. C. **1895**, II, 590).

Grob gepulverter Beryll wird mit 6 Thln. saurem Fluorammonium auf höchstens Rothglut 10—12 Stunden erh. Aus dem Rückstand lässt sich fast alle Beryllerde durch H_2O entziehen, Fe und Al bleiben quantitativ zurück (John Gibson, Am. Soc. **63**, 909—922; Z. anorg. Ch. **5**, 240).

Gepulverter Beryll wird mit $CaFl_2$ erh., das Produkt mit H_2SO_4 behandelt und die erhaltene Sulfatlsg. in entsprechender Weise von den anderen Metallen befreit (Wöhler). P. Lebeau (C. r. **121**, 641; Z. anorg. Ch. **13**, 364) schmilzt das Mineral im elektrischen Ofen, wobei es ins Sieden gerät und ein grosser Theil der SiO_2 verdampft. Es bleibt ein durch konz. H_2SO_4 zersetzbares Silikat zurück. Die so erhaltene Sulfatlsg. enthält noch Ca, Al und Fe. Ca bleibt als $CaSO_4$ beim Lösen in H_2O zurück, Fe wird mit K_4FeCy_6, der Ueberschuss des letzteren durch CuN_2O_6 und das Cu wieder durch H_2S gefällt. Die Hauptmenge des Al kryst. nach der Neutralisation mit K_2CO_3 und Eindampfen der Lsg. als Alaun aus. Die Lsg. wird mit NH_3 ges., der Niederschlag bleibt längere Zeit mit einer konzentrirten Lsg. von $(NH_4)_2CO_3$ in Berührung, wodurch Berylliumhydroxyd gelöst wird und Al zurückbleibt. Durch Sieden der Lsg. fällt Berylliumkarbonat aus (Ch. C. **1895**, II, 1150).

Eigenschaften. Reine Beryllerde schmilzt und verflüchtigt sich im elektrischen Ofen, die erkaltete Schmelze zeigt auf der Oberfläche hexagonale Kryställchen, krystallin. Bruch, ritzt Quarz, aber kaum Rubin. SG. bei 0^0 nach dem Erh. auf $440^0 = 3{,}012$, auf $1200^0 = 3{,}010$. SG. der geschmolzenen Beryllerde = 3,025, der kryst. = 3,015. Gasförmige Halogensäuren greifen das geschmolzene Oxyd selbst bei Rothglut nicht an, wässerige HCl und HNO_3 wirken nur langsam ein. Konz. H_2SO_4 löst es beim Erw. unter Bildung wasserfreien Berylliumsulfats. Fe bildet beim Erh. ein flüchtiges Fluorat. Cl, Br und J sind ohne Einwirkung, ebenso die Metalloide. Beim Erh. der Beryllerde mit Si und B im elektrischen Ofen tritt Reduktion ein unter Bildung von B- und Si-Verbindungen. Beim Erh. mit Mg im H-Strom tritt, entgegen den Angaben von Winkler, keine Reduktion ein, auch konnte keine H-Verbindung erhalten werden (P. Lebeau, C. r. **123**, 818; Z. anorg. Ch. **15**, 474). K, Na und Al sind ohne Einwirkung auf Beryllerde (P. Lebeau, Ch. C. **1897**, 16—17).

Berylliumhydroxyd als Beizmittel. Aus Färbeversuchen mit Berylliumhydroxyd als Beize schliesst M. Prud'homme, dass sich

dasselbe entsprechend der Formel des Oxyds BeO verhält (Mon. scient. [4] **9,** 411; Bl. [3] **13,** 509; Z. anorg. Ch. **10,** 446; Ch. C. **1895,** II, 264).

Beryllium und Chlor.

Berylliumchlorid $BeCl_2$ (Be = 9,08) oder Be_2Cl_6 (Be = 13,8) entsteht bei der Einwirkung von Cl auf Berylliumjodid unter Abspaltung von J (P. Lebeau, C. r. **126,** 1272—1275; Ch. C. **1898,** II, 86).

Beryllium und Brom.

Berylliumbromid $BeBr_2$ (Be = 9,08) oder Be_2Br_6 (Be = 13,8) entsteht unter Abspaltung von J bei der Einwirkung von Br auf Berylliumjodid (P. Lebeau, C. r. **126,** 1272—1275; Ch. C. **1898,** II, 86).

Beryllium und Jod.

Berylliumjodid BeJ_2 (Be = 9,08) oder Be_2J_6 (Be = 13,8) entsteht beim Erh. von Berylliumkarbid in einem Verbrennungsrohr auf Kirschrothglut in einem Strom von HJ, wobei es sich an den kälteren Theilen des Rohres in Krystallen absetzt. Es wird in einem mit CO_2 gefüllten Kolben aufgefangen und, falls es noch etwas gelb gefärbt ist, durch Sublimation im CO_2-Strom gereinigt, wobei zuerst das beigemengte Eisenjodid, dann reines Berylliumjodid sublimirt. Schöne Krystalle, an feuchter Luft sehr leicht zersetzlich. — SG. bei 15° nahezu 4,20. S. 510°, Sied. 585—595. Unlösl. in Benzin, Toluol, Terpentinöl, llösl. in CS_2. Mit H_2O entsteht unter heftiger Reaktion ein lösl. Hydrat. H ist ohne Einwirkung, Fl und Cl reagiren in der Kälte unter Lichterscheinung. Cyan gibt bei Rothglut eine weisse, weniger flüchtige, in H_2O lösl. Masse von den Eigenschaften eines Cyanids. Mit O erh. fängt es unterhalb der Rothglut Feuer. Sein Dampf brennt an der Luft. S bildet ein durch H_2O zersetzliches Sulfid, N ist ohne Einwirkung. P-Dampf bildet eine Verbindung mit Be. K, Na, Li und Mg geben bei 350—450° Be und die entsprechenden Jodide, Al, Ag, Cu und Hg sind ohne Einwirkung. H_2S reagirt bei gew. T. nicht, in der Hitze entsteht HJ und dasselbe Sulfid wie bei der Einwirkung von S. NH_3-Gas wird in der Kälte heftig absorbirt, es entsteht ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $2BeJ_2 . 3NH_3$, in der Hitze oder bei längerer Einwirkung wird ein ammoniakreicheres Produkt erhalten. Reagirt mit vielen organischen Verbindungen, mit Alk. und mit Ae. entstehen krystallin. Verbindungen. Mit Tetrachlorkohlenstoff und C_2Cl_4 reagirt es nicht, sehr heftig aber mit Essigsäureanhydrid und Chloral. Amidoverbindungen, besonders Anilin und Pyridin, geben krystallin. Verbindungen (P. Lebeau, C. r. **126,** 1272—1275; Ch. C. **1898,** II, 85—86).

Beryllium und Fluor.

Berylliumfluorid $BeFl_2$ entsteht nicht beim Verdampfen einer Lsg. von Berylliumoxydhydrat in HFl und Calciniren des Rückstandes, wohl

aber, wenn man das Verdampfen und Trocknen in einem Strom von HFl vornimmt oder das Ammoniaksalz $BeFl_2(NH_4Fl)_2$ von Marignac im CO_2-Strom zersetzt. Durchsichtige, glasige Masse oder Sublimat kleiner Krystalle, SG. bei 15° = 2,1. Bei 800° sehr dünnflüssig verflüchtigt es sich unter Bildung eines krystallin. Sublimats. In H_2O in allen Verhältnissen lösl., wlösl. in absolutem Alk., llösl. in 90%igem Alk., lösl. in Alk.-Ae. O verwandelt das Fluorid in Oxyfluorid, H_2SO_4 greift es an, durch Na, K und Li wird es bei Rothglut, durch Mg bei 650° unter Bildung von metallischem Be reduzirt. Al wirkt bei dieser T. nicht ein (P. Lebeau, C. r. **126,** 1418—1421; Ch. C. **1898,** II, 86—87).

$BeFl_2$ (Be = 9,08) oder Be_2Fl_6 (Be = 13,8) entsteht unter Abspaltung von Fluorjod bei der Einwirkung von Fl auf Berylliumjodid (P. Lebeau, C. r. **126,** 1272—1275; Ch. C. **1898,** II, 86).

Berylliumnatriumfluorid BeFl . NaFl erhält man durch Lösen der berechneten Mengen Berylliumhydrat und Na_2CO_3 in HFl, Eindampfen der Lsg. und Schmelzen der Masse im Pt-Tiegel (P. Lebeau, C. r. **126,** 744—746; Ch. C. **1898,** I, 879). Aufzubewahren in Glasgefässen.

BeFl . 2NaFl erhält man durch Lösen der berechneten Mengen von Berylliumhydrat und Na_2CO_3 in HFl, Eindampfen der Lsg. und Schmelzen der Masse im Pt-Tiegel (P. Lebeau, C. r. **126,** 744—746; Ch. C. **1898,** I, 879). Aufbewahrt in Glasgefässen.

Berylliumoxyfluorid $5BeFl_2 . 2BeO$ erhält man durch Einwirkung von HFl auf Berylliumoxydhydrat. Weiss. SG. bei 15° = 201, lösl. in H_2O (P. Lebeau, C. r. **126,** 1418—1421; Ch. C. **1898,** II, 86).

Beryllium und Schwefel.

Basisches Berylliumsulfit $2BeSO_3 . 9BeO_2H_2 + 6H_2O$ entsteht nach K. Seubert und M. Elten (Z. anorg. Ch. **4,** 44; **15,** 309) durch Umsetzung von neutralem Natriumsulfit und Berylliumchlorid.

Neutrales Berylliumkaliumsulfit $K_2O . 2BeO . 3SO_2 + 9H_2O$. Man digerirt Berylliumoxydhydrat mit frischbereiteten Lsgn. saurer Alkalisulfite auf dem Wasserbad, filtr. die überschüssige SO_2 enthaltende Flüss. und dunstet im Vakuumexsiccator in einer SO_2-Atmosphäre ein. Krystallin., leicht oxydirbare Substanz. Molekularformel: $K_2SO_3 . 2BeSO_3 + 9H_2O$ (Arthur Rosenheim und Paul Woge, Z. anorg. Ch. **15,** 309—310; Ch. C. **1897,** II, 1132).

Neutrales Berylliumammoniumsulfit $(NH_4)_2O . 2BeO . 3SO_3 + 4H_2O = (NH_4)_2SO_3 . 2BeSO_3 + 4H_2O$ entsteht analog dem Kalisalz, es verliert an der Luft schwefligsaures Ammoniak (Arthur Rosenheim und Paul Woge, Z. anorg. Ch. **15,** 309—310; Ch. C. **1897,** II, 1132).

Berylliumthiosulfat $S_2O_3Be + 11H_2O$ entsteht aus Berylliumsulfat und Natriumthiosulfat (Fr. Faktor, Pharm. Post **34,** 485—487; Ch. C. **1901,** II, 878).

Beryllium und Kohlenstoff.

Berylliumkarbid hat nach L. Henri die Formel Be_2C (C. r. **121,** 600; Z. anorg. Ch. **13,** 365).

C_3Be_4 erhält man durch Erh. einer Mischung von Beryllerde und Kohlepulver im elektrischen Ofen (950 Amp., 40 Volt, 10 Min.). Die mit Graphit bedeckte erkaltete Schmelze besitzt krystallinischen, dunkelbraunen Bruch, zeigt unter dem Mikroskop kleine braungelbe, durchscheinende Täfelchen von sechsseitiger Form. SG. = 1,9. Das Karbid ritzt leicht Quarz, wird bei schwacher Rothglut durch Cl und Br zersetzt, J ist bei 800° ohne Wirkung, O oxydirt bei Dunkelrothglut nur oberflächlich, S bilbet bei über 1000° ein Sulfid, P und N sind bei Rothglut ohne Wirkung. Es verbrennt in HFl-Gas schon unterhalb der Rothglut. Weniger heftig wirkt HCl. Konz. H_2SO_4 löst es leicht beim Kochen, indem SO_2 entsteht. Langsam wirken konz. HCl und HNO_3 beim Kochen. HFl löst in der Wärme schnell. Geschmolzenes Alkali zerstört das Karbid unter Feuererscheinung. Mit H_2O entsteht langsam Berylliumhydroxyd und Methan; diese Reaktion verläuft schnell und quantitativ in einer konz. warmen Lsg. von KOH oder NaOH (P. Lebeau, C. r. **121,** 496; Z. anorg. Ch. **13,** 364—365; **14,** 173; Ch. C. **1895,** II, 959—960).

Berylliumborokarbid $C_4B_6Be_6 = B_6C \,.\, 3\,CBe_2$. Ein Gemisch von 75 Thln. reinem Be und 45 Thln. B wird in einem Kohleschiffchen 6 bis 7 Min. im elektrischen Ofen erh. (950 Amp., 45 Volt). Die sehr harte Schmelze ist zum grössten Theil metallisch und wohlkryst., wird von H_2O nicht angegriffen, enthält also den C nicht als Berylliumkarbid. SG. gegen 2,4. Bei gew. T. an der Luft unverändert, bei Rothglut oxydirt es sich oberflächlich. Im O-Strom entsteht bei 700° etwas CO_2, doch hört die Reaktion unter Bildung einer oberflächlichen Schicht von Borsäure, welche die Substanz schützt, bald auf. Verbrennt bei 450° in Cl und Br mit schönem Licht unter Hinterlassung amorpher C. J bleibt ohne Einwirkung. S-Dampf greift bei Rothglut oberflächlich an, mit H_2O entsteht dann H_2S. In Mineralsäuren, besonders in HNO_3, schnell lösl. (P. Lebeau, C. r. **126,** 1347—1349; Ch. C. **1898,** II, 86).

Beryllium und Silicium.

Kaliumberylliumsilikate $2K_2O \,.\, 3BeO \,.\, 7SiO_2$ bis $2K_2O \,.\, 3BeO \,.\, 5SiO_2$ (André Duboin, C. r. **123,** 698—700; Ch. C. **1896,** II, 1081).

Beryllium und Molybdän.

Neutrales Berylliummolybdat $BeO \,.\, MoO_3 \,.\, 2\,H_2O$. In H_2O suspendirte Molybdänsäure wird mit 1 Mol. Berylliumoxydhydrat gekocht, filtr., eingeengt. Die entstehende ölige Flüss. trennt man im Scheidetrichter von der darüberstehenden wässerigen Lsg. Das Oel erstarrt in 14 Tagen in der Winterkälte zu einem festen Aggregat von Nadeln (Arthur Rosenheim und Paul Woge, Z. anorg. Ch. **15,** 306—307; Ch. C. **1897,** II, 1132).

Berylliummolybdat $2BeO . MoO_3 . 3H_2O$ entsteht nach Attenberg (In.-Diss., Basel 1895) bei längerem Kochen gleicher Moleküle Berylliumhydroxyd und Molybdänsäure. Die angeblich in feinen verfilzten Nadeln auskrystallisirende Verbindung konnte Arthur Rosenheim und Paul Woge (Z. anorg. Ch. **15,** 306) nicht erhalten.

Basisches Berylliummolybdat-Ammoniumtrimolybdat $10(2BeO . MoO_3) + 2(NH_4)_2O . 3MoO_3 + 18H_2O$. Dieses Doppelsalz entsteht beim Sättigen von paramolybdänsaurem Ammonium $5(NH_4)_2O . 12MoO_3$ mit Berylliumoxydhydrat unter Kochen der Lsg. Aus der ziemlich verd. Lsg. scheiden sich mikrokrystallin. Krusten ab. Die Entstehung dieses Salzes ist als eine zufällige zu betrachten; bei längerem Kochen wird sich offenbar unter Austreibung des NH_3 nur reines Berylliummolybdat ausscheiden (Arthur Rosenheim und Paul Woge, Z. anorg. Ch. **15,** 307—308).

Legirungen.

Beryllerde wird in Gegenwart von C und dem zu legirenden Metall, z. B. Cu, der Weissglühhitze ausgesetzt. Das zu legirende Metall kann auch als Oxyd zugesetzt werden. — Die Legirungen des Be besitzen bei geringerem SG. ein grösseres Leitungsvermögen als Cu (Louis Liebmann, P. **18,** 868; D.R.P. 94507; Ch. C. **1898,** I, 484).

Berylliumlegirungen erhält man durch Elektrolyse von BeFl.2NaFl oder BeFl . NaFl mit geschmolzenen Metallen im Kohletiegel als negativen Pol (P. Lebeau, C. r. **126,** 744—746; Ch. C. **1898,** I, 879).

Legirungen von Be mit Cu erhielt P. Lebeau (C. r. **125,** 1172; Z. anorg. Ch. **19,** 351) beim Erh. von Beryllerde mit CuO und Kohle im elektrischen Ofen. Legirungen mit ca. 10 % Be sind hellgelb, fast weiss, die mit 5 % gelber, sie lassen sich feilen, poliren, in der Hitze und in der Kälte hämmern, oxydiren sich nicht an der Luft, sind llösl. in HNO_3. Zur Gewinnung von Legirungen mit geringerem Gehalt an Be schmilzt man hochprozentige Legirungen mit Cu zusammen. — Die Legirung mit 1,32 % Be ist goldgelb, klangvoll, lässt sich leicht feilen und schmieden (P. Lebeau, C. r. **125,** 1172—1174; Ch. C. **1898,** I, 311).

Nass.

Magnesium.

i. AG. 24,36; d. AG. 24,18.

Vorkommen. Als Hautefeuillit $(MgCa)_3(PO_4)_2 + 8H_2O$ in Oedegaarden, Bamle. Monoklin (L. Michel, Bull. soc. franç. de Min. [1893] **16,** 38—40; Z. anorg. Ch. **6,** 85).

Entstehung des Magnesits und Dolomits. F. W. Pfaff erhielt kalkhaltiges $MgCO_3$, sowie Dolomit kryst. beim Eindampfen konz. NaCl-Lsg. in Gegenwart von H_2S und NH_4-Salzen im CO_2-Strom (Jahrb. Min., Beil.-Bd. **9,** 485—507; Z. anorg. Ch. **8,** 150).

Darstellung in der Technik. Aus Doppelsulfid durch Elektrolyse unter Luftabschluss in einer Schwefelkohlenstoffatmosphäre (Z. angew. Ch. **1895,** 317).

Elektrolytische Gewinnung. Bei Anwendung von geschmolzenem Carnallit $KMgCl_2$ (Oettel, Elektroch. Z. **2,** 394) ist jede Feuchtigkeit sorgfältig auszuschliessen (Lorenz, Z. anorg. Ch. **10,** 78) und die Gegenwart von $MgSO_4$ zu vermeiden, da sonst MgO und SO_2 entsteht. Das Zusammenfliessen des Mg erleichtert ein Zusatz von $CaFl_2$. Das Sulfat kann durch Schmelzen mit Sägespähnen, Zucker u. s. w. zerstört und die sulfatfreie Schmelze vom Oxyd abgegossen werden. Die Stromausbeute beträgt 90—95 % (R. Abegg, Z. anorg. Ch. **12,** 466). —

Elektrolytische Darstellung im Kleinen. Geschmolzener Carnallit wird bei 700—800° mit einem Strom von mindestens 1000 Amp. Stromdichte und 8 Volt in einem Eisentiegel elektrolysirt, die ausgegossene erkaltete Schmelze zerklopft, die Metallkugeln gesammelt (W. Borchers, Z. Elektrotechn. u. Elektroch. **1895,** 361—362; Ch. C. **1895,** I, 579).

Eigenschaften. Mit H_2O reagirt Mg: $Mg + 2H_2O = MgO_2H_2 + 2H$, mit NH_4-Salzen:

$$MgH_2O_2 + 4NH_4Cl = (2NH_4Cl + MgCl_2) + 2NH_3 + 2H_2O.$$

Mit einer Lsg. von Hydroxylaminchlorhydrat entwickelt Mg H, in der Lsg. verbleibt $MgCl_2$ und Hydroxylaminchlorhydrat. — Mit Quecksilbercyanid reagirt Mg:

$$Mg + 2H_2O = MgO_2H_2 + H_2,$$
$$MgO_2H_2 + HgCy = MgCy_2 + HgO + H_2O,$$
$$HgO + H_2 = H_2O + Hg,$$
$$HgCy_2 + H_2 = 2HCy + Hg.$$

Mit Sublimatlsg. entsteht H, HgO, Mercurioxychlorid, Quecksilberoxydul und Quecksilber. Ein Mg-Band färbt sich in einer Ni-Salzlsg. grün (Nickelhydroxyd), in einer Co-Salzlsg. zuerst blau (basisches Kobaltsalz), dann schwarz (fein vertheiltes Co). — Mit Fe_2Cl_6-Lsg. entsteht H, Eisensubchlorid, Fe_3O_4 und metallisches Fe. — Mit Cu-Salzlsgn. entsteht H, ein basisches Kupfersalz und metallisches Cu. — Mit KCl entsteht:

$$Mg + 2KCl = MgCl_2 + 2K,$$
$$2K + 2H_2O = 2KOH + H_2,$$
$$MgCl_2 + 2KCl = (MgCl_2 + 2KCl) \text{ oder}$$
$$Mg + 2H_2O = MgO_2H_2 + H_2,$$
$$MgO_2H_2 + 4KCl = (MgCl_2 + 2KCl) + 2KOH.$$

Mg fällt aus Pb- und Ag-Salzen, Pb resp. Ag ohne Entwickelung von H, Pd-Lsgn. werden unter H-Entwickelung, Abscheidung von fein vertheiltem Pd vielleicht daneben auch von dem Oxyd desselben entfärbt. — Lsgn. von Arseniten entwickeln mit Mg H und Arsenamin unter Abscheidung von As; aus Arseniaten entsteht H, Arsenamin und weisse Krystalle von Magnesiumarseniat. — Mit Al-Lsgn. entsteht H und $Al_2O_6H_6$. — In einer Lsg. von Jodsäure entsteht mit Mg Gelbfärbung durch ausgeschiedenes J, die Färbung macht einem rothbraunen Niederschlag Platz (Magnesiumhypojodit), die Lsg. enthält dann Magnesiumjodit und Magnesiumjodat. Magnesiumhypojodit wird durch H_2O in Jodür und Hydroxyd zersetzt (Dioscoride Vitali, L'Orosi **18**, 289—303; Ch. C. **1896**, I, 14—15).

Einwirkung auf H_2O. Das blanke Metall entwickelt bei jeder T. mit H_2O H, bis das Metall mit einer Schicht MgO_2H_2 bedeckt ist. Gegenwart von Salzen, namentlich Na_2SO_4, vermehrt die Entwickelung von H, weil das MgO_2H_2 von Salzlsgn. leichter gelöst wird. Das Mg enthielt 3 % Ca, doch ging kein Ca in Lsg. (Edward G. Bryant, Ch. N. **80**, 211—212; Ch. C. **1899**, II, 1094).

Einwirkung von Mg-Salzlsgn. auf Mg. Lsgn. von Mg-Salzen (Chlorid, Acetat, Sulfat, Nitrat) entwickeln mit Mg H, bei konz. Lsgn. (9 Cl auf 1 L.) und Anwendung von Mg-Pulver äusserst heftig: $MgCl_2 + m Mg + m H_2O = MgCl_2 + m H_2 + m MgO$. Das Reaktionsprodukt (Oxydhydrat oder basisches Salz) hebt die Reaktion auf, sie beginnt aber wieder, wenn die filtr. Lsg. mit neuen Mengen Mg in Berührung kommt (Georges Lemoine, C. r. **129**, 291—294; Ch. C. **1899**, II, 516).

Reduzirende Eigenschaften des Mg. Mg-Feilspähne, mit H_2O gemischt und mit trockenem Mg-Pulver bedeckt, verbrennen nach dem Anzünden des trockenen Mg mit einer sehr grossen, glänzenden Flamme. — 2½ Thle. wasserfreie Borsäure mit 1 Thl. Mg gemischt reagiren im H-Strom beim Anzünden an einem Punkt sehr lebhaft mit einander. Diese Reaktion bietet ein gutes Mittel, um die Einwirkung von N oder Luft auszuschliessen. — $Ca_3(PO_4)_2$ mit 8 Thln. Mg ge-

mengt, verbrennt in einer H-Atmosphäre wie in der Luft mit einer glänzenden Flamme. Das Reaktionsprodukt entwickelt mit H_2O selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff (A. Duboin, C. r. **132**, 826—828; Ch. C. **1901**, I, 994).

In reinem H_2O oder Alk. als Pole eines Induktoriums angewendet zeigt Mg deutliche Fluorescenz. Die Erscheinung tritt selbst im Brunnenwasser oder schwach angesäuertem H_2O, nicht aber in Vaseline oder Petroleum auf. Nach Entfernung der Oxydschicht wird die Fluorescenz schwächer. Der Oeffnungsstrom macht die Anode, der Schliessungsstrom die Kathode leuchtend, die Erscheinung tritt also nur an der jedesmaligen Anode auf. Das Fluorenzlicht ist ohne Einfluss auf einen Baryumplatincyanürschirm, wirkt aber auf die photographische Platte (Thomas Tommasina, C. r. **129**, 957—959; Arch. Sc. phys. nat. Genève **9**, 46—49; Ch. C. **1900**, I, 449).

Ditscheiner stellte bis 1,5 mm grosse Krystalle von Mg dar. Kurze Säulen oder dicke Tafeln mit

$$\{0001\}, \{10\bar{1}1\}, \{10\bar{1}0\}, \ a:c = 1:1{,}6242.$$

Durch etwa 10 Min. langes Ueberleiten von Cl-Gas über die Krystalle und nachträgliches Abwaschen mit dest. H_2O entstehen deutliche Aetzfiguren und zwar nur auf Prisma und Pyramide. Dasselbe Resultat erhielt Baumhauer durch Aetzen der Basis mit sehr verd. H_2SO_4 nach Groth's Zusatz (C. Hlawatsch, Z. Kryst. **32**, 497—498; Ch. C. **1900**, II, 18).

Beim Ueberleiten von Alk.-Dämpfen über Mg-Schnitzel, die zu schwacher Rothglut in einer Porzellanröhre erh. werden, entsteht, je nach der Natur des angewendeten Alk., neben H Aethan, Aethylen, C_2H_2 und geringe Menge CO. Das Mg wird in eine schwarze Masse verwandelt, die beim Behandeln mit H_2O langsam, beim Zusatz von etwas NH_4Cl stürmisch Allylen entwickelt. Die besten Ausbeuten an Allylen erhält man bei Anwendung von Propyl- und Allylalk., geringere Mengen aus Aethyl- und Methylalk., bei der Behandlung mit Isobutyl- und Amylalk. entwickelt der Rückstand neben geringen Mengen von Allylen viel H und C_2H_2 (E. H. Keiser und M. B. Breed, Journ. Franklin Inst. [1895] **139**, 304—309; Z. anorg. Ch. **14**, 209).

Ein Mg-Streifen wird bei der Berührung mit Hg nicht angegriffen, wohl aber, wenn der gut gereinigte Streifen unter gelindem Druck senkrecht in eine mit Hg gefüllte Röhre gepresst wird. Das Hg erlangt dadurch die Eigenschaft, H_2O zu zersetzen und sich in der Kälte zu oxydiren. Es genügt, dass das Hg ca. $\frac{1}{14000}$ seines Gewichtes an Mg enthält. Dieselben Resultate erhält man beim Schütteln von Hg und Mg mit H_2O, welches 1 % HCl enthält. — Wird Mg der Einwirkung von Hg unter Druck unterworfen oder mit Hg und 1 %iger HCl geschüttelt, so erlangt es gleichfalls die Eigenschaft, H_2O zu zersetzen und sich zu oxydiren (Gustave Le Bon, C. r. **131**, 706—708; Ch. C. **1900**, II, 1146). — Metallisches Mg schlägt aus Manganosalzen Manganhydroxyd nieder (Jos. G. Hibbs und Edgar F. Smith, Am. Soc. **16**, 822—823; Ch. C. **1895**, I, 147).

Auf Mg, besonders Mg-Pulver, wirken u. a. unter Entwickelung von H ein die Lsgn. von Ammoniumkarbonat, NH_4Cl, Ammonium-

oxalat, Ammoniumsulfid, Na_2CO_3, Na_2HPO_4, Natriumacetat, Borax, Seignettesalz, $NaNO_2$, $Na_2S_2O_3$, Kaliumferrocyanid, $BaCl_2$, KCl, $CaCl_2$, $SrCl_2$, Alaun, Chromalaun. Mit Lsgn. von Sn-, Pb-, Cu-, Hg- und Co-Salzen entsteht neben Ausfällung des gelösten Metalls starke Entwickelung von H (Henri Mouraour, C. r. **130,** 140—141; Ch. C. **1900,** I, 395—396).

Die Nichtfällbarkeit des Mg durch NH_3 aus NH_4Cl-haltigen Lsgn. findet nach J. M. Lovén (Z. anorg. Ch. **11,** 404 bis 415) ihre Erklärung weder in der Annahme der Existenz eines Doppelsalzes, noch in der irgend welcher komplexen Ionen, sondern durch die Wechselwirkung zwischen dem NH_4-Salz und dem NH_3, die ganz dieselbe sei wie in dem bekannten Beispiele in der chemischen Kinetik, wo sie eine Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat.

Atomgewicht. Das wahrscheinlichste AG. ist 24,362 (O = 16) (T. W. Richards, Am. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342). — T. W. Richards und H. G. Parker (Z. anorg. Ch. **13,** 81—100) fanden 24,369; 24,365; 24,362 oder wenn O = 16 Mg = 24,362; O = 15,96 Mg = 24,301; O = 15,88 Mg = 24,179 (Ch. C. **1896,** II, 1083—1084).

Stellung im genetischen System der Elemente. Während eine Vergleichung der Atomvolume das Mg zur Gruppe Ca, Sr, Ba gehören lässt, passt es nach seiner Atomwärme nur zur Gruppe Zn, Cd, Hg zwischen Be und Zn (Ch. N. **70,** 235; Z. anorg. Ch. **8,** 229; Ch. C. **1895,** I, 146).

Verwendung. Magnesium-Blitzpulver. Gleiche Theile von Mg-Pulver und Borsäure oder Kieselsäure werden gemischt und entzündet. Neben photochemisch stark wirksamer Flamme entsteht nur wenig dünner Rauch (York Schwartz und Wilhelm Knauer, P. **20,** 126; D.R.P. 101258; Ch. C. **1899,** I, 1055).

Rauchschwacher Magnesiumfeuerwerksatz. Fein gepulvertes Mg wird mit H_2O-freiem $CaSO_4$, $SrSO_4$, $MgSO_4$ oder $BaSO_4$ versetzt. Die Mischung ist nicht explosiv, rauchschwach, sehr haltbar (York Schwartz, P. **21,** 890; D.R.P. 111155; Ch. C. **1900,** II, 608).

Magnesium-Voltazelle. Warren empfiehlt ein Element, ähnlich dem Daniell'schen, bestehend aus Mg in NH_4Cl und Cu in stark HCl-saurem Kupferchlorid (Ch. N. **70,** 179; Z. anorg. Ch. **8,** 226).

Magnesium und Sauerstoff.

MgO kryst. nach Fr. Heusler (Z. anorg. Ch. **11,** 298) beim Erh. im elektrischen Ofen erst bei höherer T. als der Kalk, es entstehen glänzende, oft mehrere Millimeter lange Krystalle bei einem Strom von 70 Volt und 360 Amp. Mit dem Uebergang in die krystallin. Struktur und in den geschmolzenen Zustand steigt das SG. bei 20°:

der im Windofen calcinirten MgO auf . .	3,577
„ krystallisirten MgO	3,589
„ geschmolzenen MgO	3,654.

SG. des geschmolzenen MgO

nach Ditte:		nach Henri Moissan:	
bei 350°	3,1932	im Windofen (10 Stunden) . .	3,577
„ Dunkelrothglut	3,2482	auf Platten des Ofens	3,589
„ Weissglut	3,5699	im elektr. Ofen geschmolzen .	3,654

(Ditte, C. r. **73,** 111, 120; Henri Moissan, C. r. **118,** 506—507; Ch. C. **1894,** I, 720; Z. anorg. Ch. **6,** 424).

MgO bei 350° getrocknet, SG. (0°) . .	3,1932
„ „ Rothglut „ „ „ . .	3,2482
„ „ Weissglut „ „ „ . .	3,5699.....

MgO wird von trockenem HCl-Gas nicht bei gew. T. angegriffen, wohl aber bei 40° (V. H. Veley, Ch. N. **71,** 34; Ch. C. **1895,** I, 470; **1896,** I, 953).

MgO verdampft bei etwas höherer T. als 2000°, aber schwieriger als CaO (Henri Moissan, A. ch. [7] **4,** 136; Z. anorg. Ch. **10,** 305).

Ein **magnesiumsuperoxydhaltiges Produkt** erhält man durch Mischen von Na_2O_2-Pulver mit MgO_2H_2-Pulver oder pulveriger basisch kohlensaurer Magnesia, wobei das zur Zersetzung des Na_2O_2 nöthige Wasser in einem Theil des MgO_2H_2 oder der basisch kohlensauren Magnesia fein und gleichmässig vertheilt zugeführt wird. Wirkt bei Berührung mit organischen Körpern ausserordentlich antiseptisch und ist im Gegensatz zu dem bekannten Magnesiumsuperoxyd haltbar (Reinhard Wagnitz, P. **21,** 156; D.R.P. 107231; Ch. C. **1900,** I, 792).

Magnesium und Chlor.

Magnesiumchlorid.

Magnesiumchloridhydrate $MgCl_2 + 6H_2O$ scheiden beim Schmelzen $MgCl_2 + 4H_2O$ ab, die zurückbleibende Flüss. zeigt die Zusammensetzung $MgCl_2 + 6{,}18H_2O$ und den S. 116,67. Die molekulare Schmelzpunkterniedrigung dieser Flüss. ergab bei Harnstoff 75,1; Glycerin 76,5; KCl 76; NaCl 78 und 79; $MgSO_4 + 7H_2O$ 63 und 68; K_2SO_4 270 und 276; Kainit 133 und 138; Magnesiumbromid 25,5 und 21,5 (J. H. van't Hoff und H. M. Dawson, Z. phys. Ch. **22,** 598—608; Z. anorg. Ch. **17,** 368).

J. H. van't Hoff und W. Meyerhoffer (O. **27,** 75—93; Ch. C. **1898,** II, 915—917) stellten die Existenzbedingungen folgender Hydrate fest:

$$MgCl_2 + 12H_2O;\ MgCl_2 + 8H_2O\ (\alpha);\ MgCl_2 + 8H_2O\ (\beta);$$
$$MgCl_2 + 6H_2O;\ MgCl_2 + 4H_2O;\ MgCl_2 + 2H_2O.$$

$MgCl_2 + 8H_2O$. Eine Lsg. des Salzes in ca. 10 Mol. H_2O wird bis 20° abgekühlt. Beim Entfernen aus dem Kühlgefäss verschwinden

die gleichzeitig entstandenen Krystalle $MgCl_2 + 12H_2O$. Durchweg grobkrystallin. Pulver, das mit der auf — 10° bis — 12° abgekühlten ursprünglichen Lsg. zusammengebracht die Form von dicken Täfelchen annimmt. Zersetzungspunkt — 9,8° (Bogorodsky, J. russ. chem. Ges. **30**, 735—740; Ch. C. **1899**, I, 245—246).

$MgCl_2 + 12H_2O$. Ein bei der Herstellung von $MgCl_2 + 8H_2O$ erhaltener Krystall von $MgCl_2 + 12H_2O$ wird in eine Lsg. von Magnesiumchlorid in ca. 12,06 H_2O gebracht. Die Krystalle sind leichter als die Flüss. und können sich aus Lsgn. ausscheiden, die konzentrirter sind, als der Wassergehalt des Produktes es erfordert. S. — 16° ohne Zersetzung unter starker Wärmeabsorption (Bogorodsky, J. russ. phys.-chem. Ges. **30**, 735—740; Ch. C. **1899**, I, 246).

Magnesiumkaliumchlorid $MgCl_2 . KCl$ entsteht analog dem Doppelfluorid (A. Duboin, C. r. **120**, 678—681; Ch. C. **1895**, I, 871).

$MgCl_2 . 2KCl$ entsteht wie die analoge Fluorverbindung (A. Duboin, C. r. **120**, 678—681; Ch. C. **1895**, I, 871).

Wasserhaltiges Magnesiumnatriumchlorid und Magnesiumnatriumbromid existirt nicht (A. de Schulten, Bl. [3] **17**, 169—170; Ch. C. **1897**, I, 537).

Magnesium und Brom.

Magnesiumbromidhydrat $MgBr_2 + 10H_2O$ erhält man beim Abkühlen einer 47,8%igen wässerigen Lsg. von $MgBr_2$ auf — 16°. Undurchsichtige, feine Täfelchen. S. = + 11,5 bis + 12,5°, hierbei Zerfall in $MgBr_2 + 6H_2O$ und $4H_2O$ (J. Panfilow, Tageb. d. Kongr. russ. Nat. u. Aerzte zu Moskau **1894**, Nr. 10; Z. anorg. Ch. **6**, 335; J. russ. phys.-chem. Ges. [5] **26**, 234—239; Ch. C. **1894**, II, 610).

Magnesiumoxybromid $MgBr_2 . 3MgO + 6H_2O$ entsteht aus dem Magnesiumbromid $MgBr_2 . 3MgO + 12H_2O$ durch Erh. im CO_2-Strom auf 120°. — Nimmt aus der Luft leicht CO_2 auf, wird durch H_2O und Alk. leicht zersetzt (Tassilly, C. r. **125**, 605—607; Ch. C. **1897**, II, 1098; Ch. C. **1899**, I, 1180).

$MgBr_2 . 3MgO + 12H_2O$. Eine Lsg. von 145 g $MgBr_2$ in 300 g H_2O wird zum Sieden erh., mit 5 g bei niedriger T. calcinirter MgO versetzt, von Neuem erh., allmählich nach Lsg. der MgO auf 150° gebracht, filtrirt und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt (Tassilly, C. r. **125**, 605—607; Ch. C. **1897**, II, 1098). Kleine Krystalle, nehmen aus der Luft CO_2 auf, werden durch H_2O und Alk. leicht zersetzt (Ch. C. **1899**, I, 1180).

Magnesium und Jod.

Magnesiumjodidhydrat $MgJ_2 + 10H_2O$ entsteht beim Abkühlen einer 58%igen MgJ_2-Lsg. auf + 8°. Feine farblose Täfelchen, die bei + 23° unter Zerfall in $MgJ_2 . 8H_2O$ und $2H_2O$ schmelzen.

$$MgJ_2 + 8H_2O = Mg\begin{matrix}<\end{matrix}\begin{matrix}J-(3H_2O)\\ J-(3H_2O)\end{matrix} + 2H_2O$$

(J. Panfilow, J. russ. phys.-chem. Ges. **26,** 234—239; Z. anorg. Ch. **7,** 432). (J. Panfilow, Tageb. d. Kongr. russ. Nat. u. Aerzte zu Moskau **1894,** Nr. 10; Z. anorg. Ch. **6,** 335; J. russ. phys.-chem. Ges. [5] **26,** 234—239; Ch. C. **1894,** II, 610.)

Magnesiumhypojodit $Mg(JO_2)_2$ entsteht beim Fällen von MgO aus einer Lsg. in Gegenwart von J. Eignet sich zur Identitätsreaktion für Mg. — Entsteht auch bei der Einwirkung von J-Dampf auf MgO. Verliert an der Luft kleine Mengen J. Lösungsmittel für J ($CHCl_3$, S_2C u. s. w.) entziehen langsam J (J. Walker und S. A. Kay, Proc. R. Soc. Edinburgh **1896,** 236—248; Ch. C. **1897,** I, 537—538).

Magnesium und Fluor.

Magnesiumkaliumfluorid $MgFl_2 . KFl$. KFl wird im Platintiegel auf lebhafte Rothglut erh. und in kleinen Mengen in das geschmolzene Salz MgO geworfen, das Produkt nach dem Abkühlen mit H_2O aufgenommen. Quadratische Prismen. SG. bei $0^0 = 2,8$ (A. Duboin, C. r. **120,** 678—681; Ch. C. **1895,** I, 871).

$MgFl_2 . 2KFl$ entsteht neben $MgFl_2 . KFl$ beim Eintragen überschüssiger MgO in schmelzendes KFl. SG. bei $0^0 = 2,7$ (A. Duboin, C. r. **120,** 678—681; Ch. C. **1895,** I, 871).

Magnesium und Schwefel.

Magnesiumsulfid MgS. Amorphes MgS entsteht durch Erh. eines Gemenges von Mg und wenig S im H_2S-Strom. Weisse, schwach graue Masse, die sich auch bei 4—5stündiger Einwirkung von 20 g $MgSO_4$ und H_2S bei 1200^0 bildet.

Krystallisirtes MgS wird durch Erh. des amorphen oder durch Erh. eines Gemenges von $MgCl_2$ und SnS mittelst eines Stromes von 1000 Amp. und 50 Volt erhalten. Geschmolzen besteht es aus grossen Kugeln mit metallischem Bruch. SG. = 1,85. Viel weniger leicht veränderlich als das amorphe. Gleicht in den meisten Reaktionen dem kryst. Baryumsulfid, ist aber nicht, wie dieses, durch C zu reduziren (A. Mourlot, C. r. **127,** 180—183; Ch. C. **1898,** II, 469—470).

Magnesiumsulfid wird durch C nicht reduzirt, durch CaC_2 aber zerlegt (Geelmuyden, C. r. **130,** 1026—1029; Ch. C. **1900,** I, 1011).

Magnesiumkaliumsulfid entsteht analog dem Natriumsalz (M. M. Jaennigen, P. **16,** 421; D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Magnesiumnatriumsulfid entsteht durch Erh. von Bittererdehydrat mit Natriumkarbonat in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff auf Rothglut (M. M. Jaennigen, P. **16,** 421; D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Magnesiumbaryumsulfid entsteht analog der Natriumverbindung (M. M. Jaennigen, P. **16,** 421; D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Magnesiumcalciumsulfid entsteht analog der Natriumverbindung (M. M. Jaennigen, P. **16**, 421; D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Magnesiumstrontiumsulfid entsteht analog der Natriumverbindung (M. M. Jaennigen, P. **16,** 421; D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Magnesiumsulfat wird nur sehr unvollständig durch Erh. mit NH_4Cl zersetzt (Masumi Chikashigé, Ch. N. **71,** 17; Z. anorg. Ch. **8,** 407).

Schwefelsaures Magnesiumkaliumfünfviertelhydrat $(SO_4)_5Mg_4K_2 . 5H_2O$ entsteht beim Erwärmen einer Mischung von Magnesiumsulfathexahydrat und Leonit $(MgK_2(SO_4)_2 . 4H_2O)$ bei 72,5° (J. H. van't Hoff und N. Kassatkin, Sitzgsber. Kgl. pr. Ak. Wiss. Berlin **52,** 951 bis 953; Ch. C. **1900,** I, 368).

Magnesium und Stickstoff.

Magnesiumnitrid. Darstellung. Langfaserige Mg-Spähne werden durch Schlagen in eine cylindrische Eisenform zu einem zusammenhängenden Körper geformt, der durch einen Bunsenbrenner entzündet wird. Die im Innern befindliche Masse besteht nach beendigter Reaktion vollständig aus grünlichgelbem, sehr reinem Magnesiumnitrid, welches aussen nur von einer dünnen, leicht zu entfernenden Kruste von MgO umhüllt ist (Ch. Z. **25,** 395; Ch. C. **1901,** I, 1306).

Mg_3N_2 entsteht bei der unvollständigen Verbrennung von Mg an der Luft (Mallet, Ch. N. **38,** 39; Ch. C. **1878,** 657; Ch. C. **1901,** I, 663; Cl. Winkler, B. **23,** 121; Ch. C. **1890,** I, 464; Ch. C. **1901,** I, 663; Merz, B. **24,** 3942; Ch. C. **1892,** I, 274; Ch. C. **1901,** I, 663), beim Erh. von Mg mit CaC_2 an der Luft: $CaC_2 + 3Mg + 2N + 5O = CaO + Mg_3N_2 + 2CO_2$ (A. Rossel, Ch. C. **1896,** I, 233; Ch. Z. **20,** 38; Ch. C. **1896,** I, 536; Ch. C. **1901,** I, 663). — Durch Erh. von Mg mit den Oxyden von La, Sr, Ba, Cr, Fe, Cu, den Oxydulen des Mn, Ni und Co oder mit schwerer flüchtigen Metallen und indifferenten Stoffen, die bei der Reaktion überhaupt nicht wesentlich verändert werden und nur den Zweck erfüllen, durch Auflockerung des Mg den Zutritt der Luft zur Schmelze zu befördern. Das Verhältniss zwischen Mg und den Oxyden ist so zu wählen, dass ein Verdampfen und Umherschleudern der Masse nicht mehr eintritt, die Reaktion sich jedoch beim Erh. des Gemisches im unbedeckten Tiegel nach dem Erglühen der Oberfläche durch die ganze Schmelze hindurch fortpflanzt. Gute Ausbeuten geben 1 Thl. Cr_2O_3 und 3 Thle. Mg, gleiche Thle. CaO und Mg, 1 Thl. CuO und 4 Thle. Mg. — Gleiche Thle. Mg und Fe oder anderer indifferenter Stoffe gerieten beim Erh. im unbedeckten Eisentiegel mit starker Flamme nach kurzer Zeit von der Oberfläche aus in helle Glut, nach einem Erh. von 5 bis 10 Min. betrug die Ausbeute an Mg_3N_2 36 %. — Beim Erh. von Mg im offenen Tiegel betrug die Ausbeute 60 %. — Ein kleiner Eisentiegel wurde zu 2/3 mit Mg-Pulver gefüllt, ein erbsengrosses Loch des Deckels mit feuchtem Asbestpapier beklebt, dieses mit einer Stecknadel durchstochen und Tiegel und Deckel mit angefeuchteter Asbestmasse verkittet. Nach Vertreibung des H_2O durch vorsichtiges Erh. wurde

der Tiegel mit schräggestellter Gebläseflamme 15—20 Min. auf helle Rothglut erh. Das so erhaltene 96—98%ige Mg_3N_2 war mit einer dünnen Schicht MgO überzogen (W. Eidmann und L. Moeser, B. **34**, 370—373; Ch. C. **1901**, I, 663—664).

Eigenschaften. Beim Ueberleiten von Phosphortrichlorid über Magnesiumnitrid unter Zuhülfenahme von N tritt bei Rothglut eine sehr heftige Reaktion ein, es dest. eine grosse Menge P ab. Der Röhreninhalt bestand nach beendeter Reaktion zum grössten Theil aus $MgCl_2$ und P, das beim Auslaugen mit H_2O resultirende hellbraune Pulver enthält reichliche Mengen von Mg, P, N und wenig Cl (E. A. Schneider, Z. anorg. Ch. **7**, 358; Ch. C. **1894**, II, 961—962).

Mg_3N_2, gegen H_2O so ausserordentlich reaktionsfähig, ist gegen Alk., Aethyljodid und Säurechloride auch bei ziemlich hoher T. ganz indifferent. Es wirkt auf Säureanhydride heftig ein unter Bildung von Nitriten. Säurehydrate wirken nicht ein (O. Emmerling, B. **29** [1896], 1635; Z. anorg. Ch. **15**, 474; Ch. C. **1896**, II, 414). — Mit wasserfreiem Nickelchlorür entsteht:

$$3NiCl_2 + Mg_3N_2 = 3MgCl_2 + Ni_3N_2.$$

$FeCl_2$, $FeCl_3$, $CoCl_2$ reagiren mit Mg_3N_2, geben aber N-freie Produkte. — Mit $CrCl_3$ entsteht: $2CrCl_3 + Mg_3N_2 = 3MgCl_2 + 2CrN$. — $HgCl_2$ liefert mit Mg_3N_2 ein grünes, $AgNO_3$ ein gelbes N-haltiges Pulver, $PtCl_4$ metallisches Pt, CuO und $CuSO_4$ metallisches Cu. — Mg_3N_2 reagirt heftig mit PbO_2, FeO, Fe_2O_3 (A. Smits, Rec. trav. chim. Pays-Bas **15**, 135—137; Ch. C. **1896**, II, 574).

Magnesiumnitrit $MgO . N_2O_3 . 3H_2O$. In verd. Lsg. tritt selbst beim Kochen keine Zersetzung ein, in konz. dagegen schon in der Kälte (L. Spiegel, Ch. Z. **18**, 1423; Z. anorg. Ch. **7**, 432; Ch. C. **1894**, II, 726—727).

Magnesiumnitrat. Es existiren die Hydrate $Mg(NO_3)_2 + 9H_2O$ und $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$. Die von Ditte beschriebenen Hydrate

$$Mg(NO_3)_2 + 3H_2O \text{ und } Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$$

konnte R. Funk (B. **32**, 97) nicht erhalten.

$Mg(NO_3)_2 + 9H_2O$ ist nur unterhalb -17^0 beständig. Der kryohydratische Punkt liegt bei -29^0 (R. Funk, B. **32**, 96—106; Ch. C. **1899**, I, 469).

$Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ bildet Lsgn., die bei höherer T. mehr Magnesiumnitrat enthalten als der Bodenkörper. Die bei 18^0 ges. Lsg. enthält 42,33 g $Mg(NO_3)_2$ in 100 g Lsg. (R. Funk, B. **32**, 96—106; Ch. C. **1899**, I, 469).

Basisches Magnesiumnitrat $3MgO . N_2O_5 . 5H_2O$ entsteht beim Kochen von MgO mit einer Lsg. von neutralem MgN_2O_6. Feine Nadeln, durch H_2O leicht zersetzbar (Gaston Didier, C. r. **122**, 985; Z. anorg. Ch. **14**, 203; Ch. C. **1896**, I, 1222).

Magnesium und Phosphor.

Magnesiumphosphid Mg_3P_2. In einem Glasrohr werden 2 Graphitschiffchen, das eine mit Mg-Feile, das andere mit trockenem rothen P

gefüllt, im H-Strom erh., bis der P dest. Mg_3P_2 wird von H_2O unter Bildung von PH_3 und MgO sehr leicht zersetzt. Beim Erh. im trockenen O-Strom entsteht Magnesiumphosphat, in der Kälte bleibt es in trockenem O oder Luft unverändert. Im Cl-Strom erh. verbrennt es mit lebhafter Flamme zu Chlorphosphor und Chlormagnesium. Br und J wirken in der Kälte nicht ein, beim Erh. weniger als Cl. Mit HCl tritt Zersetzung ein, mit konz. H_2SO_4 entsteht langsam $MgSO_4$ und H_3PO_4. Beim Behandeln mit HNO_3 entsteht unter Entflammung $Mg(NO_3)_2$ und H_3PO_4 (Henri Gautier, C. r. **128,** 1067—1069; Ch. C. **1899,** I, 1270).

Magnesiumphosphat $2MgO.P_2O_5 + 6H_2O$ entsteht aus $2MgO . P_2O_5 + 15H_2O$ durch Liegen an der Luft oder beim Uebergiessen mit H_2O in der Wärme (Heinrich Struve, Fr. **36,** 289—298; Ch. C. **1897,** II, 97).

$2MgO . P_2O_5 + 7H_2O$ entsteht analog dem Salz $2MgO . P_2O_5 + 6H_2O$ (Heinrich Struve, Fr. **36,** 289—298; Ch. C. **1897,** II, 97).

$2MgO . P_2O_5 + 7H_2O$. Mikroskop. Rhomben und sechsseitige Tafeln; weisses, krystallin. Pulver, das bei 100° noch kein H_2O verliert. Entsteht durch Lösen von MgO oder $MgCO_3$ in siedender H_3PO_4-Lsg. Man unterbricht den Zusatz von MgO, wenn die Lsg. nur noch schwach sauer ist. Durch Fällen von kryst. $MgSO_4 + 7H_2O$ mit kryst. $Na_2HPO_4 + 12H_2O$ entsteht eine Gallerte, die nach und nach fast ganz krystallin. wird, ohne bestimmte Krystallform erkennen zu lassen (Heinrich Struve, Fr. **36,** 289—298; Ch. C. **1897,** II, 97). Unter dem Mikroskop ist deutliche Streifung erkennbar. Schwerlösl. in H_2O, die neutral reagirende Lsg. bleibt beim Erh. klar.

$2MgO . P_2O_5 + 15H_2O$. a) $2MgO . P_2O_5 . 6H_2O . 9H_2O$ entsteht durch Zusatz von so viel $MgSO_4$-Lsg. zu einer Na_2HPO_4-Lsg., dass der anfangs entstandene Niederschlag wieder völlig gelöst wird. Grosse glänzende, oft sternförmige Prismen, die unter dem Mikroskop deutliche Streifung zeigen. Bei niedriger T. und langsamer Abscheidung entstehen rosettenartige Einschlüsse. Das Salz verliert bei 100° 32,72 % H_2O, beim Glühen weitere 22,17 %. — b) $2MgO . P_2O_5 . 7H_2O . 8H_2O$ entsteht aus nicht sehr konz. Lsgn. von $MgSO_4$ durch Na_2HPO_4 bei möglichst niedriger T. und Einleiten und Auflösen durch CO_2. Kleine prismatische, wasserklare Krystalle.

$2MgO . P_2O_5 . 8H_2O$ entsteht aus $2MgO . P_2O_5 . 7H_2O . 8H_2O$ durch Trocknen bei 100°, wobei aus dem letzteren Salz 26,08—31,43—30,55 % H_2O austreten ($8H_2O = 29,28$ % H_2O).

Die Salze sind schwerlösl. in H_2O, die Lsg. reagirt neutral. Beim Kochen trübt sich die Lsg. bei 70°, nimmt saure Reaktion an, nach und nach scheidet sich ein amorpher Niederschlag ab. Auf dem Objektglas mit H_2O und Glycerin kann man den Uebergang der prismatischen Krystalle in die glänzenden, rhombischen der Verbindung $2MgO . P_2O_5 + 7H_2O$ beobachten (Heinrich Struve, Fr. **36,** 289 bis 298; Ch. C. **1897,** II, 97).

Magnesiumtrinatriumtriphosphat $MgNa_3P_3O_{10} + 13H_2O$ resultirt beim Zufügen einer Auflösung von $MgCl_2$ zu einer Lsg. von Natriumtriphosphat, bis ein geringer bleibender Niederschlag entsteht.

Dieser wird schnell durch Zusatz von Triphosphat vertrieben. Das Salz scheidet sich in Flocken ab, die unter dem Mikroskop als aus äusserst feinen Nadeln bestehend erkannt werden. Die Krystalle verwittern an der Luft, ja selbst zum Theil schon in verschlossener Flasche. Das glänzend schneeweisse Salz bläht sich beim Erh. auf und schmilzt bei Rothglut zu einem klaren, leicht in Säuren lösl. Glase (Martin Stange, Z. anorg. Ch. **12,** 453).

Magnesiumammoniumphosphat $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$ verliert beim Trocknen nicht allein H_2O, sondern auch eine bestimmte Menge NH_3, bei höherer T. tritt wieder Verlust von NH_3 und H_2O ein, bei schwachem Glühen entweichen die letzten Antheile von NH_3 und N unter Oxydationserscheinungen des N unter Bildung von N_2O_3 und H_2O, bei Rothglühhitze erfolgt Erglühen des Rückstandes unter Ausscheidung von Spuren C. Beim Glühen des Rückstandes im O-Strom entsteht durch Oxydation des ausgeschiedenen C CO_2. An der Luft verändert es sich bei 30° nicht, gibt aber im Exsiccator über H_2SO_4, bei nicht mehr als 30° allerdings sehr langsam, H_2O und NH_3 ab (Heinrich Struve, Fr. **37,** 485—496; Ch. C. **1898,** II, 854).

Magnesiumammoniumphosphat löst sich in 15293 Thln. kalten Wassers (Fresenius, 6. Aufl., S. 805); nach Kissel (Fr. **8,** 173) ist das Phosphat, von welchem sich in einer Ammoniaklsg. 0,0040 g pro Liter und bei Zusatz von 18 g NH_4Cl 0,0110 g lösen, praktisch in dem letzteren Gemisch unlösl., wenn ein Ueberschuss von Magnesiamischung zugefügt wird; nach Heintz (Fr. **9,** 16) wirkt ein Zusatz von überschüssigem Natriumphosphat zu der Lsg. in gleicher Weise. Zur Vermeidung von Fehlern bei der quantitativen Analyse soll man nach F. A. Gooch und Martha Austin (Z. anorg. Ch. **20,** 134—136) sogleich nach dem Absetzen die über dem Niederschlag stehende Flüss. durch ein Filter abdekantiren, das gefällte Phosphat in möglichst wenig HCl lösen und es nach dem Verd. durch einen geringen Ueberschuss von NH_3 fällen, den Niederschlag über Asbest absaugen, mit schwach ammoniakalischem H_2O auswaschen und wie gewöhnlich glühen.

Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7 + 3\frac{1}{2} H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von Glycerin auf lufttrockene Krystalle von basisch phosphorsaurer Ammoniakmagnesia und zwar bei Zimmer-T. langsam, bei höherer T. so schnell, dass man die Bildung der sechsseitigen Plättchen unter dem Mikroskop beobachten kann (Heinrich Struve, Fr. **37,** 485 bis 496; Ch. C. **1898,** II, 854).

Magnesium und Arsen.

Magnesiumammoniumarseniat $Mg(NH_4)_4 . (AsO_4)_2$ bildet sich möglicherweise dadurch, dass durch Ammoniumchlorid ein theilweiser Ersatz des Magnesiums durch Ammon im Ammoniummagnesiumarseniat stattfindet (Martha Austin, Z. anorg. Ch. **23,** 152).

$MgNH_4AsO_4 . \frac{1}{2} H_2O$ entsteht beim Trocknen von $MgNH_4 . AsO_4 . 6H_2O$ bei 100° (Wach, Schweigger's Journ. Ch. Phys. **59,** 297; H. Rose, Gilb. **76,** 20; Z. anorg. Ch. **23,** 146).

$MgNH_4AsO_4 . 6H_2O$ entsteht durch Fällung von Arsensäure mit Magnesiamischung und späteren Zusatz von NH_3 (Wach, Schweigger's Journ. Ch. Phys. **59**, 297; H. Rose, Gilb. **76**, 20; Z. anorg. Ch. **23**, 146).

$MgNH_4AsO_4 . 10H_2O$ entsteht nach Levol (A. ch. (1846) [3] **17**, 501; Z. anorg. Ch. **23**, 146) beim Zusammenbringen einer Lsg. eines Ammoniummagnesiumdoppelsalzes mit Arsensäure.

Magnesiumpyroarseniat $Mg_2As_2O_7$ entsteht beim Erh. von Magnesiumammoniumarseniat auf Rothglut (Levol, A. ch. (1846) [3] **17**, 501; Z. anorg. Ch. **23**, 146).

Magnesium und Kohlenstoff.

Magnesit von Veitsch, Steiermark, mit kalt ges. $MgCl_2$-Lsg. angerieben, zu Hohlkörper geformt und dann gebrannt, stellt nach Victor Meyer und Max v. Recklinghausen (B. **30**, 1926—1935; Z. anorg. Ch. **17**, 405) ein Material dar, welches den extremen Hitzegraden des Wassergasofens standhält und bei dieser weit über dem S. des Platiniridiums liegenden T. sogar gasdicht bleibt.

$MgCO_3$ erhält man beim Erh. von Magnesiumammoniumkarbonat $MgCO_3 . (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$ im Luftstrom auf 130—140°. Sehr hygroskopisch, wird an der Luft so schnell wie gelöschter Kalk hydratisirt. 1 Mol. $MgCO_3$ absorbirt 1½ Mol. H_2O, 1 L. H_2O löst ca. 2 g dieses Karbonates, aus der Lsg. scheidet sich alsbald das unlösl. Karbonat aus. — Das Magnesiumkarbonat absorbirt ca. das 100fache Vol. NH_3 (ca. 1 Mol. NH_3 auf 2 Mol. Karbonat) (B. Engel, C. r. **129**, 598 bis 600; Ch. C. **1899**, II, 985—986).

$MgCO_3 + 1/6 H_2O$ entsteht beim Erh. von $4MgCO_3 + 15H_2O$ auf 170°. Krystallinisch (K. Kippenberger, Z. anorg. Ch. **6**, 177—194; Ch. C. **1894**, I, 857).

$2MgCO_3 + 5 1/2 H_2O$ entsteht beim längeren Aufbewahren von $4MgCO_3 + 15H_2O$ in trockener Luft oder im Exsiccator über H_2SO_4 (K. Kippenberger, Z. anorg. Ch. **6**, 177—194; Ch. C. **1894**, I, 857).

$4MgCO_3 + 15H_2O$ scheidet sich aus einer Lsg. von frisch gefälltem Magnesiumkarbonat oder fein vertheiltem MgO_2H_2 in doppeltkohlensaurem Alkali in kleinen Krystallen aus (K. Kippenberger, Z. anorg. Ch. **6**, 177—194; Ch. C. **1894**, I, 856). — $MgCO_3$ löst sich in $MgSO_4$-haltigem H_2O reichlicher auf als in reinem H_2O. — Eine Hauptbedingung für die Löslichkeit von $MgCO_3$ in doppeltkohlensauren Alkalien ist, dass das MgO im fein vertheilten, bezw. frisch gefällten „aktiven" Zustand angewandt wird. Das auskryst. „passive" $MgCO_3$ ist nicht geeignet (Ders., Ber. pharm. Ges. **5** [1895] 245—257; Ch. C. **1895**, II, 1051—1052).

Aus Gemenge der Karbonate des Ca, Mg, Mn mit $Fe_2O_6H_6$ durch Behandeln mit Alkalibikarbonatlsg. in der Kälte, event. unter Druck (Kippenberger, Z. a. Ch. **1895**, 31). — Aus den in Lsg.

befindlichen Doppelverbindungen von kohlensaurer Magnesia und kohlensaurem Alkali scheidet sich beim Stehen an der Luft das neutrale Magnesiumkarbonat ab (P. **16,** 3; D.R.P. 78767; Ch. C. **1895,** I, 462).

$2Mg_3(CO_3)_3 . CO_2 + K_6(CO_3)_3 . CO_2$. Diese unbeständige, sich allmählich unter Abscheidung von Magnesiumkarbonat zersetzende Doppelverbindung der Sesquikarbonate von Alkali und Magnesia entsteht in erster Phase bei der Einwirkung von Kaliumdikarbonat auf frisch gefälltes Magnesiumkarbonat. Der Prozess dürfte im Sinne folgender Gleichung verlaufen:

$$3K_2CO_3 . CO_2 + 6MgCO_3 = 2Mg_3(CO_3)_3 . CO_2 + K_6(CO_3)_3CO_2$$

(Kippenberger, Z. anorg. Ch. **6,** 177—194; Ch. C. **1894,** I, 856).

Neutrales Magnesiumammoniumkarbonat $MgCO_3 . (NH_4)_2CO_3 + 4H_2O$ entsteht durch Mischen der Lsgn. von Ammoniumdikarbonat und Magnesiumdikarbonat, die mit CO_2 ges. sind. — Das dem Magnesiumkaliumsesquikarbonat entsprechende Ammoniumkarbonat des Mg existirt nicht (B. Engel, C. r. **129,** 598—600; Ch. C. **1899,** II, 986).

Magnesiumbikarbonat besteht in Lsg. nicht ohne Anwesenheit freier CO_2; bei einem Partialdruck von Null hat man ein Gemisch von Bikarbonat und Karbonat, dies enthält bei 15° C. und dem mittleren Barometerstand im Liter 1,9540 g Bikarbonat und 0,7156 g Karbonat (F. P. Treadwell und M. Reuter, Z. anorg. Ch. **17,** 170—204).

Magnesiumcyanid. Die thermochemischen Daten sind:

$$Mg \text{ (fest)} + (CN_2) \text{ (gasförmig)} + \text{Wasser} = Mg(CN)_2 \text{ (gelöst)} \ldots + 112{,}0 \text{ Cal.}$$

(Raoult Varet, C. r. **121,** 598—599; Ch. C. **1895,** II, 1039).

Magnesium und Silicium.

$3MgO . 2SiO_2 + 6H_2O$ entsteht durch Einwirkung NH_3-haltiger Lsgn. von $MgCl_2$ und NH_4Cl auf Glas. Dünne Häutchen. Ein Theil des H_2O geht bei 100° fort, wird in feuchter Luft wieder aufgenommen. Die lufttrockene Substanz gleicht pulverisirtem Talk, scheint das Licht einfach zu brechen. Keine deutliche Kryst. (L. de Koninck, Ann. Soc. Géol. Belg. **22,** 67, 1895; Z. Kryst. **28,** 111; Ch. C. **1897,** I, 1103).

$2MgFl_2 . SiO_2 + 4(K_2O . MgO . 3SiO_2)$ (André Duboin, C. r. **123,** 698—700; Ch. C. **1896,** II, 1081).

$4KFl . SiO_2 + 3MgO . 2K_2O . 10SiO_2$ (André Duboin, C. r. **123,** 698—700; Ch. C. **1896,** II, 1081).

Magnesiumkaliumsilikat. In geschmolzenem KFl wird 1 Thl. MgO und 4 Thle. SiO_2 gelöst, die erkaltete Schmelze mit KCl geschmolzen und 3—4 Tage auf Roth- bis Weissglut erh. Es entsteht: 1. ein regulär kryst. leichtes Silikat, welches Cl und Fl enthält, und 2. ein

hexagonal kryst. Produkt $MgO . K_2O . 3 SiO_2$, vom SG. bei $0^0 = 2{,}55$, welches von Säuren leicht angegriffen wird (A. Duboin, C. r. **120**, 678—681; Ch. C. **1895**, I, 871).

Legirungen.

Magnesiumlegirungen erhält man durch Eintauchen der zu legirenden Metalle oder Metalllegirungen in Magnesium, welches mit einem Flussmittel (Gemenge von $MgCl_2$, KCl, NaCl und etwas $CaFl_2$) niedergeschmolzen ist (Aluminium- und Magnesium-Fabrik Hemelingen bei Bremen, Patent Klasse 40b, Nr. 122312; Ch. C. **1901**, II, 252). Sehr schwer schmelzende Metalle werden in fein vertheilter Form eingetragen.

Magnesiumcalciumlegirung entsteht aus Mg und Ca. Zersetzt kaltes H_2O (Henri Moissan, C. r. **127**, 584—590; Ch. C. **1898**, II, 1117).

Nass.

Zink.

i. AG. 65,4; d. AG. 64,9.

Vorkommen. L. Laband (Z. Unters. Nahr.- u. Genussm. **4,** 489—492; Ch. C. **1901,** II, 44) fand in 100 g getrockneter Pflanzen, die auf stark zinkhaltigem Boden in Scharley, O.-S., gewachsen waren, 0,252 g ZnO = 0,2021 g Zn und 0,2018 g Zn.

Die Asche einer, der Arabis Halleri sehr ähnlichen, auf Zn-haltigem Boden wachsenden Crucifere enthielt bei 1,3 % Asche 0,94 % ZnO (Ernst Fricke, Z. öffentl. Ch. **6,** 292; Ch. C. **1900,** II, 769).

Darstellung. Ein Gemisch von 1000 g Zinkerz, 150 g Soda und 150 g Kohle wird reduzirt. Zinkreiche Erze werden direkt auf Zn, Zn-arme im Ofen auf Zinkrauch verarbeitet, der dann mit Kohle und Soda gemischt reduzirt wird (Jules Léon Babé und Alexis Tricat, Patent Klasse 40a, Nr. 121801; Ch. C. **1901,** II, 154—155). — Schlacken, welche kieselsaures Zink und freies Zinkoxyd neben Baryumsulfid enthalten, werden mit 50—70 % Natriumsulfat und 10—20 % Kohle innig gemischt im Sodaofen aufgeschlossen: $ZnO + Na_2S = ZnS + Na_2O$; $ZnO + Na_2O + Na_2S = ZnS + 2 Na_2O$. Na_2O zerlegt das kieselsaure Zinkoxyd unter Bildung von Zinkoxyd, Natron und Kieselsäure (F. Brünjes, Patent Klasse 40a, Nr. 122091; Ch. C. **1901,** II, 155).

Blenden werden mit konz. H_2SO_4 behandelt. Es entsteht SO_2 und $ZnSO_4$ (Peter Hart, Ch. Soc. Ind. **14,** 544—546; Ch. C. **1895,** II, 384).

Gewinnung aus zinkhältigen Gasen. Die Gase werden durch mit grobstückiger Holzkohle oder Koks angefüllte Kondensationskammern geleitet, wobei die letzte Kammer durch H_2O oder Luft gekühlt wird. Um Verstopfungen zu vermeiden, kann durch eine Wechselklappe die erste Kammer zur letzten gemacht werden, wodurch eine Schmelzung des etwa dort vorhandenen festen Zinkes durch die heissen Ofengase bewirkt wird. Das am Boden sich ansammelnde Zn wird von Zeit zu Zeit abgelassen (Robert Biewend und Aktiengesellschaft für Zinkindustrie, vorm. Wilhelm Grillo, Oberhausen, P. **18,** 509; D.R.P. 91896; Ch. C. **1897,** II, 878—879).

Ungeröstete geschwefelte Zn-Erze werden mit Brennstoff und Fe-haltigen Zuschlägen (Fe_2O_3-Erzen) im Schachtofen niedergeschmolzen,

wobei das ZnS durch die im Schachtofen zu Eisenschwamm reduzirten Fe-Erze unter Bildung von FeS zerlegt und die Zn-Dämpfe in Kondensatoren verdichtet werden (R. Biewend, P. **16,** 538; D.R.P. 81358; Ch. C. **1895,** II, 702).

Das zerkleinerte Zinkerz wird vorgeröstet, mit einer beim Erh. kokenden C-haltigen Substanz, vortheilhaft in Form von mit dem Erz hergestellten Briketts bei hoher T. in Retorten u. dgl. reduzirt. Das Zn dest. ab, Pb u. s. w. bleibt in feiner Vertheilung in dem Koks zurück (Hugh Fitzalis Kirkpatrick-Picard, Patent Klasse 40a, Nr. 122663; Ch. C. **1901,** II, 384).

Das Schmelzen der Erze erfolgt unter so hohem Druck (3 Atm.), dass eine Verflüchtigung des erschmolzenen Regulus verhindert wird (Lungwitz, D.R.P. 83571; Ch. C. **1900,** I, 98). Durch Erh. in seinem Ofen unter Zusatz von Kohle und unter Druck verwandelt R. C. Schüpphaus (Ch. Soc. Ind. **18,** 987—989; Ch. C. **1900,** I, 98) Zinkstaub des Handels mit 8—10% ZnO in Zinkstücke.

Zwecks gleichzeitiger Gewinnung von Pb und Zn aus Pb-haltigen Zn-Erzen nach dem Destillationsverfahren erhalten die Retorten ausser der am oberen Ende angeordneten Zinkvorlage am unteren Ende eine Vorlage für das Pb (P. **18,** 416; D.R.P. 91898; Ch. C. **1897,** II, 607).

Die elektrolytische Raffination des Zn empfehlen bei ihren „Versuchen zur Herstellung von reinem Zink“ F. Mylius und O. Fromm (Mitth. Phys.-techn. Reichsanstalt, Z. anorg. Ch. **9,** 162ff.). Das Ergebniss dieser Versuche ist folgendes (Z. anorg. Ch. **9,** 176/177):

1. Im Handel als „rein“ bezeichnetes Zn enthält in jedem Fall leicht bestimmbare Mengen von Cd, Pb und Fe.

2. $ZnSO_4$-Lsg. kann elektrolytisch so wirksam gereinigt werden, dass die chemische Analyse darin keine fremden Schwermetalle auffinden kann.

3. Das aus $ZnSO_4$ oder aus dem ZnO gewonnene elektrolytische Zn enthält nachweisbare Mengen Pt, welches aus der Anode stammt.

4. Das reinste Zn erhält man durch wiederholte elektrolytische Raffination des Metalls in basischen $ZnSO_4$-Lsgn. Das Produkt ist schwammig und bedarf noch des Umschmelzens und der Sublimation im Vakuum.

5. Das so gewonnene Metall ist zwar im absoluten Sinne nicht rein, es enthält schätzungsweise aber wenigstens 99,999% Zn; die Verunreinigungen betragen höchstens 1 auf 100000 Thle. Zn.

6. Bei der elektrolytischen Abscheidung von Zn aus Lsgn. kann die sekundäre Zersetzung des H_2O nicht ganz vermieden werden.

7. Die Bildung des „schwammförmigen Zinks“ geschieht unter Mitwirkung von O.

Elektrolytische Gewinnung. Dem Elektrolyten $ZnSO_4$ wird bei der elektrolytischen Darstellung des Zn ZnS in suspendirtem Zustand beigemengt (O. Lindemann, P. **16,** 539; D.R.P. 81640; Ch. C. **1895,** II, 702).

Der Laugenwiderstand an den Rändern der aus Zn oder Fe bestehenden festen oder bewegten Kathoden wird durch Anwendung einer die unlösl. Anode überragenden Kathode erhöht, dadurch die gleich-

mässige Vertheilung der Stromdichte auf die Kathode gesichert und so die Bildung der unliebsamen Zacken verhindert (Georg Eschellmann, D.R.P. Kl. 40a, Nr. 117067; Ch. C. **1901,** I, 352).

Die Erze, mit Ausnahme ungerösteter Blenden, werden im zerkleinerten Zustande unter Anwendung eines geeigneten Elektrolyten (alkalische Laugen oder neutrale Salze, z. B. $(NH_4)_2SO_4$, NH_4Cl, Na_2SO_4 u. s. w.) durch Rühren (event. durch Einblasen von Pressluft) in direkte Berührung mit den Kathoden gebracht (Julius Nothmann, D.R.P. Kl. 40a, Nr. 118291; Ch. C. **1901,** I, 715).

Durch den Zwischenraum eines aus zwei von einander etwas entfernten, porösen Scheidewänden bestehenden Diaphragmas wird eine gut leitende Flüss. (Zn-Salzlsg. oder Säurelsg.) hindurchgeführt, so dass eine Strömung hervorgerufen wird, welche jede Vermischung der in dem Anoden- und Kathodenraum befindlichen Salzlsgn. verhindert. Die Zirkulationsflüss. wird ausserhalb des Bades auf chemischem oder elektrolytischem Wege gereinigt. Man benutzt lösl. Metallanoden (Soc. des piles électriques, D.R.P. Kl. 40a, Nr. 118676; Ch. C. **1901,** I, 768).

Aus zink- und bleihaltigen Erzen, besonders von sogenannten gemischten Erzen, von zink- und bleihaltigen Rückständen, von zink- und bleihaltigen Legirungen u. dgl. durch Ueberführung in Chloride und Elektrolyse derselben unter Erh. (R. O. Lorenz, Z. a. Ch. **1895,** 477).

$ZnCl_2$-Laugen werden zwischen unlösl. Anoden und rotirenden, von den Anoden durch Membrane getrennten Kathoden elektrolysirt, wobei an den Kathoden Zn, an den Anoden Cl entsteht. Die Kathoden sind scheibenförmig gestaltet und auf einer oberhalb des Bades angeordneten Welle befestigt. Man soll so ein dichtes, von schwammigen Stellen freies Zn erhalten (C. Hoepfner, P. **18,** 293; D.R.P. 91513; Ch. C. **1897,** II, 155).

Zur gleichzeitigen Gewinnung von Zn, Alkali und Cl wird ein elektrolytisches Zersetzungsbad mit unlösl. Anode benutzt. Der Anodenraum, durch welchen eine Lsg. von Alkalichlorid geleitet wird, ist von dem Kathodenraum, durch den eine alkalische Zn-Lsg. ($ZnO \cdot Na_2O$) geführt wird, durch ein Doppeldiaphragma getrennt. Durch den Zwischenraum dieses letzteren wird gleichfalls eine Lsg. von Alkalichlorid geleitet. An der Anode entsteht Cl, im Kathodenraum Zn und Alkalilauge, im Diaphragmaraum Alkalilauge neben etwas Alkalichlorid, welches durch Eindampfen der Lauge ausgeschieden wird (Otto Frank, P. **19,** 233; D.R.P. 95720; Ch. C. **1898,** I, 1182—1183).

Der mit unlösl. Anode arbeitenden Fällungszelle für die Zinklsg. wird eine Zelle mit Fe-Anode vorgeschaltet, in deren Kathodenraum das in der Zn-Fällungszelle entwickelte Cl. um hier depolarisirend zu wirken, geleitet wird (W. Hentschel und P. W. Hoffmann, P. **20,** 760; D.R.P. 104110; Ch. C. **1899,** II, 981—982).

Die Elektrolyse erfolgt in einer durch Diaphragma in Anoden- und Kathodenraum getrennten Zelle, vorzugsweise unter Benutzung eines aus $ZnCl_2$ und Zinkacetat gebildeten Elektrolyten mit lösl., aus einem anderen als dem zu gewinnenden Metall bestehenden Anoden (Pb, Cu, Bi, Sb u. s. w.). Einer Verunreinigung der Kathodenlauge durch aus dem Anodenraum durch das Diaphragma diffundirende Lauge (z. B. $PbCl_2$ oder Bleiacetat) wird durch Zusatz geeigneter Lsgn. oder suspendirter Stoffe, durch deren Einwirkung auf das gelöste Anoden-

metall letzteres in solcher Weise gefällt wird, dass dabei der Elektrolyt der Kathode gebildet wird, begegnet. So wird z. B. $PbCl_2$ bezw. Bleiacetat durch $ZnSO_4$ oder Zinksulfit gefällt, wobei $ZnCl_2$ oder Zinkacetat entsteht. Diese Umsetzung kann innerhalb oder ausserhalb der Zelle erfolgen (C. Hoepfner, P. **20,** 156; D.R.P. 101177; Ch. C. **1899,** I, 1051).

Die gerösteten, pulverisirten, in H_2SO_4 gelösten Erze werden in Lsg. vom SG. 1,32—1,34 bei 15—20° elektrolysirt. Die positive Elektrode bildet Pb, die negative Cu oder Messing. Auf jedes Bad kommen 3—4 Volt (Létrange, Teknisk Tidskrift; B. H. Z. **54,** 402; Ch. C. **1896,** I, 70—71). — Enthält eine der Elektrolyse unterworfene $ZnCl_2$-Lsg. $ZnSO_4$, so wird die C-Anode durch die gleichzeitige Entstehung von Cl und O leicht zerstört, man fällt daher mit $CaCl_2$, $SrCl_2$ oder $BaCl_2$. Fe und Pb werden durch Zusatz von überschüssigem ZnO gefällt, Eisenchlorür ist vorher mittelst Luft oder Cl zu oxydiren (J. Brock, A. E. Wareing und F. Hurtur, Engl. Pat. 22826, 22827; Ch. Soc. Ind. **14,** 974; Ch. C. **1896,** I, 343). — Zinkblende wird geröstet, das $ZnSO_4$ gelöst und nach dem Umsetzen in $ZnCl_2$ mit der nöthigen Menge eines lösl. Chlorides elektrolysirt (H. R. Lewis und C. Gelstharp, Engl. Pat. 584, 95; Ch. Soc. Ind. **15,** 124; Ch. C. **1896,** I, 1148).

Eine konz., wässerige $ZnSO_4$-Lsg. von 37—38° Bé. (= 50 % $ZnSO_4 + 7H_2O$), welche keine durch met. Zn fällbare Metalle enthalten darf, wird mit H_2S ges. Nach dem Absetzen des gefällten ZnS wird die saure Lauge abgehebert, mit ZnO-haltigen Nebenprodukten neutralisirt, die aber nur geringe Mengen von $FeSO_4$, $MnSO_4$, $NiSO_4$ und $CoSO_4$ enthalten dürfen, und dann diese neutrale Lauge zu dem ZnS-Nied. gegeben. Die Elektrolyse erfolgt unter Anwendung von Elektroden aus gewalztem Raffinatblei (O. Lindemann, Z. a. Ch. **1895,** 350).

Elektrolytische Zinkfällung in alkalischer Lsg. Das Bad enthält ausser der Kathode und den gelochten unlösl. Anoden noch zwei durchlässige, mit Zn angefüllte Eisenbehälter zur Anreicherung des entzinkten Bades. Diese geht selbstthätig vor sich, sobald der Stromkreis zwischen Anode und Kathode geöffnet wird (W. Stepney Rawson, P. **18,** 524; D.R.P. 92244; Ch. C. **1897,** II, 822).

Reine Zinksorten des Handels enthielten in 100000 Thln. Zn:

	Pb	Cd	Fe
Zn II von Kahlbaum	72	111	15
Zn I „ „	30	58	11
Besonders reines Zn von Kahlbaum, 1. Sendung	5	23	2
„ „ „ „ „ 2. „	5	16	1,4
Reines Zn von Schuchardt	(10)	(18)	(2)
Zincum puriss. von Trommsdorff	21 (25)	5 (5)	36 (28)
Zinc. metall. absol. chem. rein von E. Merck .	11	99	4
Elektrolytisches Zn aus der Technik	58	39	17

Die eingeklammerten Zahlenwerthe wurden nach dem elektrolytischen Verfahren gefunden (F. Mylius und O. Fromm, B. **1895,** 1563).

Reines Zn des Handels enthält gewöhnlich Spuren von S und mitunter Spuren von C. S und C sind im metallischen Zn nicht merklich löslich. Durch Schmelzen und Filtr. lässt sich Zn von S und C befreien. Der Geruch des aus Zn mit Säuren entwickelten Gases ist grösstentheils auf H_2S zurückzuführen (Robert Funk, Z. anorg. Ch. **11,** 49—58).

Eigenschaften. Das Atomgewicht des Zn bestimmten Th. W. Richards und E. F. Rogers zu 65,404 (O = 16) oder 65,24 (O = 15,96) oder 64,912 (O = 15,88) (Z. anorg. Ch. **10,** 1—24; Ch. C. **1895,** II, 888—889; Ch. C. **1896,** II, 150—151). — H. N. Morse und H. B. Arbuckle ermittelten das Atomgewicht des Zn zu 65,457 (Am. **20,** 195; Z. anorg. Ch. **19,** 358). — Das wahrscheinlichste Atomgewicht ist 65,40 (Th. W. Richards, Am. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342).

Beim Pressen von Zn bilden sich Verschiebungen in den Körnern, die zu Gleitstreifen führen (J. A. Erving und W. Rosenhain, Phil. Trans. A. **193,** 353—375; N. Jahrb. f. Min. **1901,** II, 170—172; Ch. C. **1901,** II, 759—760).

Anoden aus gegossenen, Pb-haltigen Zn-Platten wurden bei der Elektrolyse eigenthümlich korrodirt. Die Erscheinung unterbleibt, wenn die Metallplatte mit Alk. abgespült wird, dies ist aber nach F. Mylius und R. Funk nicht allein auf einen Ueberzug von Fett zurückzuführen. Gewalzte Bleche erleiden eine ähnliche Korrosion, welche in der mechanischen Bearbeitung ihren Grund zu haben scheint (Z. anorg. Ch. **12,** 151—156; Ch. C. **1896,** II, 1086).

Kolloidales Zn erhielt G. Bredig in äusserst unbeständiger Lsg. (Z. a. Ch. **1898;** Ch. C. **1899,** I, 326; Ch. C. **1900,** I, 531) analog dem kolloidalen Cd (siehe Cd).

Die Dampfdichte des Zn beträgt bei 1732—1748° 2,64, berechnet für Zn, 2,25 (Heinrich Bilz, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1895,** 35—58; Ch. C. **1895,** I, 770).

Den Sied. des Zn bestimmte Daniel Berthelot (C. r. **131,** 380—382; Ch. C. **1900,** II, 661—662) zu 920°.

Einwirkung von H_2O auf Zn. Reinstes Zn wird von dest. H_2O in 24 Std. anscheinend angegriffen, nur in frisch ausgekochtem H_2O blieb es unangegriffen. In dest. H_2O an der Luft liegend entsteht ein reichlicher Niederschlag von $ZnCO_3 . 2ZnO . 3H_2O$. Das in H_2O gelöste Zn erreicht nach 1—2 Tagen sein Maximum, um dann wieder auszufallen. Jede Art H_2O greift Zn an, am wenigsten Regenwasser, eine mässige Härte vergrössert die Einwirkung, sehr hohe Härte hindert dieselbe nicht. Die Einwirkung geht auch durch die entstehende Oxydschicht weiter. HNO_3 wird zu NH_3 reduzirt (Herbert E. Davies, Ch. Soc. Ind. **18,** 102—105; Ch. C. **1899,** I, 916—917).

Zn im Wasser. Ein H_2O, welches im Liter 8 mg Zn = 15 mg $ZnCO_3$ enthielt und zum Trinken und für den Haushalt Verwendung fand, hat keine Erkrankungen hervorgerufen (Karl Th. Mörner, Arch. Hyg. **33,** 160—163; Ch. C. **1898,** II, 931).

Ein Quellwasser mit 4,5 Grains $CaCO_3$ in der Gallone mit der Gesammthärte 10 Grains in der Gallone wurde durch eine 2 englische Meilen lange Leitung aus verzinkten Eisenröhren geleitet. Beim Stehen trübte sich das H_2O, der feste Rückstand betrug in der Gallone 14,35 Grains, hiervon 5,12 Grains Zinkbikarbonat (Percy A. E. Richards, Ch. N. **76,** 293; Ch. C. **1898,** I, 399).

Zink im Fleisch. Zinkgeräthe und verzinkte Eisengeräthe werden durch H_2O, stärker durch NaCl-Lsg. und verd. organische Säuren angegriffen, in solchen Gefässen zubereitete Speisen werden daher zinkhaltig, Kalbfleisch nimmt dabei eine intensiv rothe Färbung an (H. Wefers Bettink und J. van Eyk, Nederl. Tijdschr. Pharm. **10,** 16—18; Ch. C. **1898,** I, 399).

Gesundheitsschädlichkeit des Zn. Nach Einführung von Zn-Salzen in den Magen vermögen, sofern dadurch nicht eine Schädigung der Schleimhaut durch Aetzung bedingt wird, grössere Mengen Zn in das Blut nicht überzugehen (Brandl und Scherpe, Arb. d. Kais. Ges.-Amtes **15,** 815, 211; Ch. C. **1899,** II, 400—401).

Zink und Sauerstoff.

Zinkoxyd entsteht beim Erh. von feinvertheiltem, wasserfreiem $ZnSO_4$ und fein vertheilter C auf genau 650°: $ZnSO_4 + C = ZnO + SO_2 + CO$. Bei Verwendung wasserhaltigen Zinkvitriols entsteht angeblich mit basischem Zinksulfat verunreinigtes ZnO (Wilhelm Hampe und Karl Schnabel, P. **18,** 574; D.R.P. 93315; Ch. C. **1897,** II, 880).

Zinkweiss. Die zuweilen auftretende Gelbstichigkeit rührt event. von CdS her (F. Fuchs und F. Schiff, Oesterr. Z. Berg- u. Hütt. **1896,** 29; Ch. C. **1896,** I, 528).

Zinkhydroxyd ZnO_2H_2. Bei Reaktionen nach den Gleichungen

$$\text{I. } ZnCl_2 + 2KOH = ZnO_2H_2 + 2KCl \text{ und}$$

$$\text{II. } ZnCl_2 + 2KOH + xK_2SO_4 = ZnO_2H_2 + 2KCl + xK_2SO_4$$

vermindert die Erhöhung der T. den Gesammtbetrag an Metalloxyd wie an Cl im Niederschlag bedeutend (Vernon J. Hall, Am. **19,** 901—912; Ch. C. **1898,** I, 311).

Die Bildungswärme ist nicht endothermisch, sondern exothermisch: $ZnO + OH = +1,445$ Cal. (G. Massol, Bl. [3] **15,** 1104—1105; Ch. C. **1896,** II, 915).

Zinkoxydnatrium $Zn{<}^{ONa}_{OH} + 3H_2O$. Lange weisse, seidenglänzende Nadeln (F. Förster und O. Günther, Z. Elektroch. **6,** 301—303; Ch. C. **1900,** I, 147).

Zink und Chlor.

Zinkchlorid. Die elektrolytische Zersetzungsspannung des geschmolzenen $ZnCl_2$ beträgt 1,49—1,50 Volt (Richard Lorenz, Z. anorg. Ch. **12,** 272; Ch. C. **1896,** II, 329); besitzt ein einfaches MG. (Nicolo Castoro, G. **28,** II, 317—322; Ch. C. **1899,** I, 408).

Bei der Elektrolyse von geschmolzenem $ZnCl_2$ steigen oft an der Kathode bläuliche Wolken, wahrscheinlich aus Zn-Staub bestehend, auf, die, wenn sie zur Anode gelangen, die Cl-Entwickelung hindern, da sie das Cl binden. Nach dem Eindampfen des schlecht elektrolysirbaren Zn mit konz. HCl gibt die Elektrolyse Zn mit blanker Oberfläche (Richard Lorenz, Z. Elektroch. **7,** 277—287; Ch. C. **1901,** I, 3).

Zn-haltige Erze werden in bekannter Weise in Oxyde und hierauf in Sulfite übergeführt, diese mit $CaCl_2$ behandelt. Es entsteht wlösl. Calciumsulfit (in Papierfabriken gebraucht) und $ZnCl_2$ in Lsg. Man lässt SO_2, ZnO, $CaCl_2$ und H_2O auf einander wirken (C. Hoepfner, P. **17,** 483; D.R.P. 87398; Ch. C. **1896,** II, 616).

Technisch reine **$ZnCl_2$-Lsg.** gewinnt man aus mit NaCl verunreinigten Chlorzinklaugen durch Fällen des NaCl mittelst HCl in gasförmiger oder in Form von konz. wässeriger Säure und Ueberführen der HCl durch Zusatz von Zn in $ZnCl_2$. — Starke Sulfatlaugen fällt man zunächst mit $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ und behandelt die im Wesentlichen nur NaCl enthaltende Lsg. nach Entfernung des $CaSO_4$ bezw. $BaSO_4$, wie oben angegeben (Friedrich Kaeppel, Mannheim, D.R.P. Klasse 12n, Nr. 124406; Ch. C. **1901,** II, 960).

Zinkchloridhydrate existiren: $ZnCl_2 + 3H_2O$; $ZnCl_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$; $ZnCl_2 + 2H_2O$; $ZnCl_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$; $ZnCl_2 + H_2O$; $ZnCl_2$. — $ZnCl_2 + H_2O$ ist bei allen T. labil. — $ZnCl_2$ ist oberhalb 23° stabil. — Mit $ZnCl_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ bei + 20° ges. Lsg. enthält in 100 g 80,8 g $ZnCl_2$ (R. Dietz, B. **32,** 90—96; Ch. C. **1899,** I, 468).

$ZnCl_2 + 3H_2O$ entsteht bei der Abkühlung einer im Exsiccator eingeengten Lsg. von reinem Zn in 25%iger HCl unter Zusatz einiger Tropfen H_2PtCl_6 bei — 21°. Die so erhaltenen, sehr hygroskopischen, rhombischen Tafeln fangen bei + 4° oder + 5° an zu schmelzen und geben bei + 9° eine homogene Flüss. (E. Lubarski, J. russ. phys.-chem. Ges. [I] **28,** 470—476; Z. anorg. Ch. **18,** 387).

Zinkammoniumchlorid $ZnCl_2 . 6NH_4Cl . \frac{2}{3}H_2O$ existirt, entgegen den Angaben von Berthelot und André, nicht (Daniel Base, Am. **20,** 646—663; Ch. C. **1898,** II, 1045—1046); es existiren nur die beiden Doppelsalze Diammoniumchlorzinkat $ZnCl_2 . 2NH_4Cl$ und das Triammoniumchlorzinkat $ZnCl_2 . 3NH_4Cl$ (l. c.).

Zinkoxychlorid, erhalten als Niederschlag beim Lösen von zinkoxydfreiem Chlorzink in H_2O, hat die Formel $ZnCl_2 . 5ZnO . 6H_2O$ (F. Louis Perrot, Bl. [3] **13,** 975—979; Ch. C. **1895,** II, 1150), nach André (Ch. C. **1895,** II, 1150) $ZnCl_2 . 5ZnO . 8H_2O$.

Bei Anwendung	von	100	Mol.	H_2O	entstehen	3,25 %	Oxychlorid
„	„	„	75	„	„	„	3,25 „	„
„	„	„	50	„	„	„	3,0 „	„
„	„	„	25	„	„	„	2,60 „	„

(F. Louis Perrot l. c.).

Zink und Brom.

Zinkbromid. Das SG. beträgt nach Th. W. Richards und E. F. Rogers 4,219 (Z. anorg. Ch. **10,** 6).

Zinkbromidhydrate existiren: $ZnBr_2 + 3H_2O$; $ZnBr_2 + 2H_2O$; $ZnBr_2$. — $ZnBr_2$ ist oberhalb 35° stabil. — Mit $ZnBr_2 + 2H_2O$ bei +25° ges. Lsg. enthält in 100 g 82,46 g $ZnBr_2$ (R. Dietz, B. **32,** 90—96; Ch. C. **1899,** I, 468).

$ZnBr_2 + 3H_2O$, erhalten durch Reaktion der wässerigen HBr mit $ZnCO_3$, kryst. nur beim Zusatz zur ges. Lsg. der Krystalle von $ZnCl_2 + 3H_2O$. S.: —2° oder —3° (E. Lubarski, J. russ. phys.-chem. Ges. [I] **28,** 470—476; Z. anorg. Ch. **18,** 387).

Zink und Jod.

Zinkjodid ZnJ_2 ist oberhalb 0° stabil. Seine ges. Lsg. enthält bei 18° in 100 g 81,20 g ZnJ_2 (R. Dietz, B. **32,** 90—96; Ch. C. **1899,** I, 468).

Ausser dem wasserfreien Zinkjodid existirt das Hydrat $ZnJ_2 + 2H_2O$. Das Hydrat $ZnJ_2 + 4H_2O$ (Lubarski, J. russ. phys.-chem. Ges. **28,** 470) konnte R. Dietz nicht erhalten (R. Dietz, B. **32,** 93).

Zinkjodidhydrat $ZnJ_2 + 2H_2O$ ist das einzige Hydrat (R. Dietz, B. **32,** 90—96; Ch. C. **1899,** I, 468).

$ZnJ_2 + 4H_2O$, durch Behandeln von Zn mit J unter H_2O dargestellt, schmilzt bei —7° unter Abscheidung des niederen Hydrates (E. Lubarski, J. russ. phys.-chem. Ges. [I] **28,** 470—476; Z. anorg. Ch. **18,** 387).

Zinkjodidammoniak $ZnJ_2 . 4NH_3$ wird auf feuchtem Wege erhalten. Gibt mit H_2O einen krystallin. Niederschlag, der nach dem Waschen, bis das Filtr. von $AgNO_3$ nicht mehr getrübt wird, aus ZnO besteht (M. Tassilly, C. r. **122,** 323—325; Ch. C. **1896,** I, 640).

$ZnJ_2 . 5NH_3$, auf trockenem Wege dargestellt, verhält sich analog wie $ZnJ_2 . 4NH_3$ (M. Tassilly, C. r. **122,** 323—325; Ch. C. **1896,** I, 640).

Zinkoxyjodid $ZnJ_2 . 5ZnO . 11H_2O$ erhält man durch Behandeln einer ZnJ_2-Lsg. mit einer zur vollständigen Fällung ungenügenden Menge NH_3. Feine Nadeln (M. Tassilly, C. r. **122,** 323; Z. anorg. Ch. **13,** 365; Ch. C. **1899,** I, 1180; **1896,** I, 640).

$ZnJ_2 . 9ZnO . 24H_2O$ $= ZnJ_2 . 9Zn(OH)_2 . 15H_2O$ erhält man durch Erh. einer konz. Lsg. von Zinkjodid mit ZnO in zugeschmolzenen Röhren. Weisse, hexagonale Krystalle, die in kaltem H_2O unlösl. sind und durch dasselbe nicht zersetzt werden (M. Tassilly, C. r. **122,** 323; Z. anorg. Ch. **13,** 365; Ch. C. **1899,** I, 1180; **1896,** I, 640). Zersetzen sich bei 180°.

Zinkoxyjodidammoniak $3ZnJ_2 . 5NH_3 . 3H_2O$ entsteht durch Einwirkung von ZnO auf eine Lsg. von Zinkjodidammoniak $ZnJ_2 . 4NH_3$ (M. Tassilly, C. r. **122,** 323; Z. anorg. Ch. **13,** 365; Ch. C. **1899,** I, 1180; **1896,** I, 640).

Zink und Fluor.

Zinkfluorid erhält man durch längeres Schmelzen von 1 Thl. gepulvertem Flussspath mit 1,5 Thln. roher Pottasche im hessischen Tiegel und Zusatz von 4 Thln. rohem Zinkvitriol, in ebensoviel H_2O gelöst, zu der filtr. Lsg. der Schmelze. Der Niederschlag wird gut abgepresst und getrocknet (J. Knobloch, Pharm. Ztg. **40,** 472—473; Ch. C. **1895,** II, 436).

Zink und Schwefel.

Zinksulfid. Die Umwandlungsgeschwindigkeit des aus alkalischer Lsg. gefällten ZnS in die kryst. Modifikation, sowie die Umwandlungs-T. hängen ab 1. von der Verdünnung der Lsg.: steigende Verdünnung verringert die Umwandlungsgeschwindigkeit und erhöht die Umwandlungs-T.; 2. von der Alkalität der Lsg.: Zunahme des freien Alkalis erhöht die Umwandlungs-T.; 3. gelöste Salze, namentlich Alkali- und Ammoniumsalze, erhöhen die Umwandlungsgeschwindigkeit, so dass bei der quantitativen Analyse die Anwesenheit von Ammonsalzen in der Lsg. von Vortheil ist (A. Villiers, C. r. **120,** 188—190; Z. anorg. Ch. **9,** 440). — Durch Erstarrenlassen einer alkalischen Lsg., welche amorphes ZnS suspendirt enthält, wird das Sulfid in die krystallin. Modifikation umgewandelt, die sich nicht, wie das amorphe ZnS, bei weiterer Einwirkung von H_2S löst (A. Villiers, C. r. **120,** 322—325; Ch. C. **1895,** I, 585).

Zinksulfid wird, wie Thomsen (B. **11,** 2044) gezeigt hat, durch einen grossen Ueberschuss von Natriumsulfhydrat nicht ausgefällt, es entsteht eine opalisirende Lsg., während sowohl Na_2S wie äquivalente Mengen von Sulfhydrat sofort einen Niederschlag hervorrufen. Dieselben Erscheinungen treten auf beim Einleiten von H_2S in eine mit einem Ueberschuss von Na_2CO_3 versetzte $ZnSO_4$-Lsg., Zusatz von schwachen Säuren, Alkali oder Kochen schlagen das ZnS dann nieder. Die lösl. Modifikation des ZnS ist amorph, die unlösl. krystallinisch (A. Villiers, C. r. **120,** 97—99; Z. anorg. Ch. **9,** 236).

Zinksulfid tritt in 2 Modifikationen auf, von denen die eine saure, die andere basische Eigenschaften hat. Das aus einer alkalischen Zinkatlsg. durch H_2S ausgefällte ZnS ist in H_2S-Wasser lösl. und wäre somit die saure Modifikation, die auch aus schwach essigsaurer oder

weinsaurer Lsg. zu erhalten ist, während das aus Zinksalzen ausgeschiedene ZnS — aus $ZnSO_4$ krystallinisch, aus stark essigsaurer Lsg. amorph — in H_2S-Wasser fast unlösl. ist und somit die basische Modifikation vorstellt (A. Villiers, C. r. **120,** 498—499; Z. anorg. Ch. **9,** 441).

Zinksulfid wird, in schwach alkalischer Lsg. über 70° erh., schon in 1 Min. krystallinisch, bleibt unter 70° einige Minuten, bei 30° 3 Std., bei 15—20° 17 Std. lang amorph (A. Villiers, C. r. **120,** 149—151; Z. anorg. Ch. **9,** 439/440; Ch. C. **1895,** I, 471).

Zinksulfid brachte A. Mourlot (C. r. **123,** 54—57; Ch. C. **1896,** II, 414) durch Einwirkung hoher T. im elektrischen Ofen zur Kryst.

Zinksulfid ZnS entsteht als feinkrystallin. Pulver bei der Einwirkung von weissem Schwefelammonium auf ZnS im Rohr auf 150 bis 200° (Vl. Stanek, Z. anorg. Ch. **17,** 117—125; Ch. C. **1898,** II, 260).

Kolloidales Zinksulfid. Nach P. Donnini (G. **24,** I, 219—222; Ch. C. **1894,** I, 1048) geht ZnS beim Filtriren nach dem Auswaschen der lösl. Salze in einen kolloidalen Zustand über, der durch Zusatz eines Salzes zum Waschwasser wieder aufgehoben werden kann.

Zinksulfat. Reindarstellung. Eine siedende Lsg. von $ZnSO_4$ wird mit Zinkfluorid versetzt, bis aller CaO und alle MgO gefällt sind. Ein Ueberschuss ist nöthigenfalls durch etwas $CaSO_4$ zu entfernen. Man gibt etwas ZnO, mit H_2O angerieben, hinzu, lässt 1 Tag unter öfterem Umrühren stehen, filtr., säuert mit etwas H_2SO_4 an und dampft zur Kryst. ein, kryst. event. aus H_2O um (J. Knobloch, Pharm. Ztg. **40,** 472—473; Ch. C. **1895,** II, 435—436).

Verarbeitung von Zinksulfatlaugen. Die bei der Zinklaugerei gerösteter Zn-Erze erhaltenen Zinksulfatlaugen werden mit einer zur Zerlegung des Sulfats ungenügenden Menge $CaCl_2$ oder $BaCl_2$ oder $SrCl_2$ versetzt:

$$4\,ZnSO_4 + 3\,CaCl_2 = 3\,CaSO_4 + 3\,ZnCl_2 + ZnSO_4.$$

Nach Entfernung des unlösl. Erdalkalisulfates wird die Lauge mit CaO, BaO oder SrO behandelt:

$$ZnSO_4 + 3\,ZnCl_2 + 4\,CaO = 3\,CaCl_2 + CaSO_4 \,.\, 4\,ZnO.$$

Der abgepresste Erdalkalisulfat-Zinkoxyd-Niederschlag liefert mit überschüssiger C im Zinkofen metallisches Zn, während der Rückstand bei der Darstellung von Zn, S, Lithopone u. s. w. zum Ausfällen der betreffenden zinkhaltigen Lsgn. dient (Henri Maurice Taquet, Argenteuil, Frankreich, D.R.P. Klasse 40a, Nr. 124847; Ch. C. **1901,** II, 1031).

Zinkammoniumsulfat $Zn(SO_4)_2(NH_4)_2 + 6\,H_2O$ entsteht beim Eintragen von gut ausgewaschenem, feuchten ZnO_2H_2 in eine wässerige Lsg. von $SO_4(NH_4)_2$, bis sich nichts mehr löst (hierbei NH_3-Entwickelung). Kryst. aus der filtr. und bis zur beginnenden Kryst. eingedampften Lsg. (J. Tröger und E. Ewers, A. P. **235,** 644—646; Ch. C. **1898,** II, 658).

Basisches Zinksulfat $4\,ZnO \,.\, SO_3 \,.\, 6\,H_2O$ erhielt W. Schultze (Z. anorg. Ch. **13,** 5) a) durch Kochen von $ZnSO_4$-Lsg. mit ZnO.

Das Salz scheidet sich beim Erkalten aus. b) durch Eintropfen von NaOH-Lsg. in kochende $ZnSO_4$-Lsg., solange der Niederschlag sich noch löst. Das Salz scheidet sich beim Erkalten der Lsg. aus.

Zink und Stickstoff.

Zinknitrid entsteht beim Erh. von gepulvertem CaC_2 mit pulverisirtem Mg an der Luft auf Rothglut. In H_2O leicht zersetzlich unter Bildung von NH_3 und MgO (A. Rossel, C. r. **121,** 941—943; Ch. C. **1896,** I, 233).

Zinkkaliumnitrit $K_3Zn(NO_2)_5 + 3H_2O$ erhält man durch Einleiten von salpetriger Säure in ein mit H_2O angerührtes Gemisch von ZnO_2H_2 und KNO_2. Aus der Lsg. kryst. schwach gelblich gefärbte, sehr hygroskopische Krystalle, die sich in wässeriger Lsg. unter Abscheidung eines weissen Pulvers zersetzen (Arthur Rosenheim und Kurt Oppenheim, Z. anorg. Ch. **28,** 171—174; Ch. C. **1901,** II, 1039).

Zinknitrat. Es sind bekannt die Hydrate $Zn(NO_3)_2 + 3H_2O$; $Zn(NO_3)_2 + 6H_2O$; $Zn(NO_3)_2 + 9H_2O$ (R. Funk, B. **32,** 97).

$\mathbf{Zn(NO_3)_2 + 3H_2O}$ ist oberhalb 36° beständig (R. Funk, B. **32,** 96—106; Ch. C. **1899,** I, 469).

$\mathbf{Zn(NO_3)_2 + 9{,}6H_2O}$ ist unterhalb —18° beständig (R. Funk, B. **32,** 96—106; Ch. C. **1899,** I, 469).

Basisches Zinknitrat $ZnN_2O_6 . 3Zn(OH)_2 = O = N\begin{cases} O.ZnO \\ -OH \\ O.ZnO \end{cases}$ entsteht beim Erh. einer Lsg. von 2 Thln. neutralem Zinknitrat in 1 Thl. H_2O mit oder ohne Zusatz von Zinkoxyd im Rohr auf 310°. Weisse Nadeln, unlösl. in H_2O, lösl. in verd. Säuren, verlieren bei 180° H_2O (Athanasesco, Bl. [3] **15,** 1078—1081; Ch. C. **1896,** II, 916).

$$\mathbf{ZnN_2O_6 . 3ZnO + 4H_2O} = \begin{array}{l} O = N\begin{cases} O \\ -O \end{cases}\!\!>Zn \\ \qquad\;\; \backslash OZn \\ \qquad\qquad\quad >O + 4H_2O \\ \qquad\;\; /OZn \\ O = N\begin{cases} -O \\ O \end{cases}\!\!>Zn \end{array}$$

entsteht beim Kochen einer Lsg. von neutralem Zinknitrat (1:1) mit metallischem Zn. Weisse Nadeln, verlieren bei 130° Krystallwasser, zersetzen sich oberhalb 180° (Athanasesco, Bl. [3] **15,** 1078—1081; Ch. C. **1896,** II, 917).

Zink und Phosphor.

Zinkorthophosphat $Zn_3(PO_4)_2$ verhält sich gegen H_2S wie Silberphosphat. Die Menge von H_2S, welche in der Zeiteinheit bei konstanter T. von Zinkphosphat zersetzt wird, ist proportional dem Quadrat des Druckes (Albert Colson, C. r. **126,** 1136—1138; Ch. C. **1898,** I, 1089).

Zinknatriumtriphosphat $4ZnO . Na_2O . 3P_2O_5 + 19H_2O$ erhält man durch Lösen von triphosphorsaurem Natrium und $ZnSO_4 + 7H_2O$ im Verhältniss 1 : 1,70 in möglichst wenig kaltem H_2O. Nach dem Abfiltr. und Trocknen nimmt der dicke weisse Niederschlag krystallin. Struktur an. Aus dem Filtr. scheiden sich schon nach ½ Std. glänzende farblose Krystalle aus, nach 24 Std. ist der Boden mit einer Krystallschicht bedeckt. Das Salz bildet prismatische Kryställchen, deren Auslöschungsrichtung gegen die Prismenkante ca. 20° geneigt ist und die daher einem schiefwinkligen, wahrscheinlich dem triklinen System, angehören (Fritz Schwarz, Z. anorg. Ch. **9**, 265).

Saures Zinkkaliumsubphosphat $ZnH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15H_2O$ (= Monozinkhexakaliumtetrasubphosphat) entsteht beim Vermischen einer konz. Dikaliumsubphosphat-Lsg. (1 : 3) mit einer mässig konz. Lsg. von $ZnSO_4$. Der entstehende amorphe Niederschlag löst sich zum Theil wieder auf. Aus der Flüss. scheidet sich dann nach einiger Zeit das Salz als krystallin. Niederschlag aus. — Bei 3stündigem Erh. hat es alles H_2O verloren, beginnt dabei sich zu oxydiren. S. bei 140°, wird bei 170—200° blasig, bei 230° schmutzig, bei 300° braungelb mit schwarzen Flecken, bildet beim Erh. über einem Brenner ein farbloses, klares Glas (Conrad Bansa, Z. anorg. Ch. **6**, 148—149).

Zinknatriumpyrophosphat entsteht aus Zinkacetatlsg. und Natriumtrimetaphosphat (Arthur Wiesler, Z. anorg. Ch. **28**, 177—209; Ch. C. **1901**, II, 1142).

Zinkthiopyrophosphat $Zn_2P_2S_7$. Kleine, an feuchter Luft schnell zersetzliche Krystallnadeln (Ferrand, C. r. **122**, 886—889; Ch. C. **1896**, I, 1185).

Zink und Kohlenstoff.

Zinkkarbonat. K. Kraut (Z. anorg. Ch. **13**, 1—15; Ch. C. **1896**, II, 863) kommt zu folgenden Resultaten:

1. Als erstes Produkt beim Eingiessen von ges. oder halbges. kohlensauren Alkalien in kalte $ZnSO_4$-Lsg. entsteht stets amorphes, neutrales Zinkkarbonat.

2. Dieses verwandelt sich je nach den begleitenden Umständen entweder ohne Verlust an CO_2 in beständiges, kryst. Zinkkarbonat $ZnCO_3 . H_2O$ oder unter Freiwerden von CO_2 in das Hydrokarbonat $5ZnO . 2CO_2 . 4H_2O$.

3. Die von Boussignault, Wackenroder, H. Rose u. A. beschriebenen Zinkhydrokarbonate $2ZnO . CO_2$, überhaupt alle zwischen den Verbindungen $ZnO . CO_2$ und $5ZnO . 2CO_2$ liegenden Hydrokarbonate sind Gemenge, dadurch entstanden, dass ein wechselnder Theil des amorphen Zinkkarbonates $ZnCO_3$ in Krystalle, ein anderer in das Hydrokarbonat überging.

4. Giesst man umgekehrt die Zinklsg. in eine Auflsg. von ges. kohlensaurem Alkali, so ist nicht die Bildung des neutralen Karbonates, sondern nur die des Hydrokarbonates nachweisbar, weil wohl mindestens im Anfang das im Ueberschuss vorhandene kohlensaure Alkali CO_2-entziehend wirkt.

5. Eine solche Entziehung von CO_2 erleidet auch noch das Hydrokarbonat, wenn es mit überschüssigem ges. kohlensauren Alkali gekocht wird, und zwar entsteht dabei als Endprodukt wasserfreies Zinkoxyd.

Neutrales Zinkkarbonat $ZnCO_3H_2O$ entsteht neben kohlensaurem Natronzinkoxyd beim Vermischen wässeriger Lsgn. von 1 Mol. $ZnSO_4 + 7H_2O$ und 4 Mol. $NaHCO_3$. Man lässt den anfangs sehr voluminösen Niederschlag stehen, bis er zusammengefallen und krystallinisch geworden ist. Sehr kleine durchsichtige Krystalle mit einer dem Quadrat genäherten Umgrenzung und deutlicher Wirkung auf das polarisirte Licht. Die Krystalle werden von dem gleichzeitig entstandenen kohlensauren Natronzinkoxyd ohne Schwierigkeit getrennt. — Dieselben Krystalle entstehen auch beim Vermischen von 50 g $ZnCl_2$ in 250 ccm H_2O mit 250 g $NaHCO_3$ in 2600 ccm H_2O (K. Kraut, Z. anorg. Ch. **13**, 11; Ch. C. **1896**, II, 863).

Basisches Zinkkarbonat $5ZnO . 2CO_2 . 4H_2O$ erhält man durch Eintropfen einer 10%igen $ZnSO_4$-Lsg. in kochende 10%ige $Na_2CO_3 + 10H_2O$-Lsg. Das käufliche Zincum carbonicum hat dieselbe Zusammensetzung (K. Kraut, Z. anorg. Ch. **13**, 4; Ch. C. **1896**, II, 863).

Zinnnatriumkarbonat $Na_2O . 3ZnO . 4CO_2 . 3H_2O$ entsteht bei der Darstellung von neutralem Zinkkarbonat (s. o.). Gröbere tesserale Krystalle (K. Kraut, Z. anorg. Ch. **13**, 11—14; Ch. C. **1896**, II, 863).

Zinkcyanid $ZnCy_2$. Dargestellt aus Kaliumzinkcyan durch Zusatz eines Halogenelementes oder von Mischungen, welche dasselbe abgeben können: $K_2ZnCy_4 + 2Cl_2 = 2KCl + ZnCy_2 + 2CyCl$. Das sich abscheidende Zinkcyan wird abfiltr. (H. L. Sulman und F. L. Teed, Z. a. Ch. **1895**, 667).

Zinkcyanid bildet mit NH_3 in Gegenwart von H_2O $ZnCy_2 . 2NH_3 . H_2O$, bei Wasserabschluss dagegen das wasserfreie Salz. Durchscheinende, an der Luft leicht zersetzliche prismatische Nadeln (R. Varet, A. Ch. [7] **10**, 5; Z. anorg. Ch. **18**, 230—231).

Zinkkaliumferrocyanid $Zn_3K_2(FeCy_6)_2$ entsteht aus verd. angesäuerter Lsg. von $ZnCl_2$ im Ueberschuss durch K_4FeCy_6: $2K_4FeCy_6 + 3ZnCl_2 = Zn_3K_2(FeCy_6)_2 + 6KCl$. $Zn_3K_2(FeCy_6)_2$ zerlegt sich bei Ueberschuss an Zn-Salz in $ZnK_2FeCy_6 + Zn_2FeCy_6$ (E. H. Miller und J. A. Mathews, Am. Soc. **19**, 547—558; Ch. C. **1897**, II, 538—539).

Zink und Zinn.

Dichte von Zinnzinklegirungen:

% Zn =	0	25	50	75	100
SG. =	7,284	7,233	7,190	7,110	7,087.

Die Zusammensetzung wurde aus den zur Herstellung benutzten Mengen der reinen Metalle, nicht durch Analyse bestimmt (E. Maey, Z. phys. Ch. **38**, 289—291; Ch. C. **1901**, II, 841).

Nass.

Kadmium.

Vorkommen. Natürliches Kadmiumoxyd fanden B. Neumann und E. Wittich auf Galmei aus den Zinkerzlagern von Monte Poni in Sardinien (Grube Genarutta bei Iglesias). Schwarzbraune, amorphe, warzige, theils kleine, stark glänzende Krystalle. Zwischen Krystallschicht und der Grundmasse war eine sehr dünne zitronengelbe, stark kadmiumhaltige Schicht. Oktaëder, manche mit Würfel kombinirt. (Künstlich sublimirtes CdO liefert nur Würfel.) Härte ca. 3,0, SG. = 6,15 (Ch. Z. **25,** 561—562; Ch. C. **1901,** II, 372).

Darstellung. Konz. $CdSO_4$-Lsg. wird durch senkrecht stehende Elektroden auf Pt- oder Cd-Bleche, analog der Reindarstellung des Zn, elektrolytisch übertragen. Stromdichte 0,5—1 Amp. pro qcm Anodenfläche. Von den Anoden ist das locker anhaftende Cd-haltige Pb hin und wieder abzubürsten. Das erhaltene Metall wird zusammengeschmolzen, im Vakuum im Glaskolben sublimirt. Man erhält flache Nadeln und silberglänzende sechsseitige Tafeln, welche häufig zu rauhen Säulen vereinigt sind (F. Mylius und R. Funk, Z. anorg. Ch. **13,** 157—160; Ch. C. **1896,** II, 1088).

Eigenschaften. Das Atomgewicht ist nach H. N. Morse und H. B. Arbuckle = 112,38 (Am. **20,** 536; Z. anorg. Ch. **19,** 359; Ch. C. **1898,** II, 535—536). — Das wahrscheinlichste AG. ist 112,3 (T. W. Richards, Am. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342).

Im Funkenspektrum des Cd fehlen Hauptlinien des Bogenspektrums oder treten nur mit geringer Intensität auf, während bei anderen Linien bei Erhöhung der T. die umgekehrte Verschiebung erfolgt (J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. d. math.-naturw. Kl. d. K. Ak. d. Wissensch. Wien 1894; Ch. C. **1894,** II, 769).

Anoden aus Cd-Platten verhalten sich bei der Elektrolyse wie solche aus Zn (s. Zn S. 534; F. Mylius und R. Funk, Z. anorg. Ch. **12,** 151—156; Ch. C. **1896,** II, 1086).

Den Sied. des Cd bestimmte D. Berthelot (C. r. **131,** 380—382; Ch. C. **1900,** II, 661—662) zu 778°.

Die D. bei 1732—1748° beträgt 4,34—4,38, berechnet für Cd_1 3,87 (H. Bilz, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1895,** 35—58; Ch. C. **1895,** I, 770).

Bei auf Glas erstarrtem Cd tritt der Aufbau aus Krystallkörnern ohne Aetzung schon gut hervor, theils infolge von Gasausscheidungen längs der Grenzen der Körner, theils weil die Oberflächen der Körner nicht ganz in gleichem Niveau liegen. Beim Pressen bilden sich Verschiebungen in den Körnern, die zu Gleitstreifen führen (J. A. Erving und W. Rosenhain, Phil. Trans. A. **193,** 353—375; N. Jahrb. Min. **1901,** II, 170—172; Ch. C. **1901,** II, 759—760).

Kolloidales Cd entsteht durch kathodische Zerstäubung von Cd im Lichtbogen. Tiefbraune Lsg., die sich in einigen Stunden beim Stehen an der Luft, schneller beim Schütteln oxydirt, bei Luftabschluss aber sich länger hält (G. Bredig, Z. a. Ch. **1898,** 951; Ch. C. **1899,** I, 326; Z. phys. Ch. **32,** 127—128; Ch. C. **1900,** I, 531).

Physiologische Wirkung des Cd. Cd ist pharmakologisch mit dem Zn und Hg verwandt, wirkt vorwiegend lähmend auf das Zentralnervensystem. Die Lähmung hat wie die durch Chloroform hervorgebrachte einen zentrifugalen Verlauf. Das Muskelsystem wird zuletzt beeinflusst. Auf das Herz wirkt Cd durch Lähmung der Nervenzentren und des Herzmuskels. Besitzt antiseptische Eigenschaften (Cesare Paderi, Arch. di Farmacologia e terapeutica **3,** I; Ch. C. **1895,** I, 794).

Verwendung. Zum Schutz gegen Rost von Eisen oder Stahl empfiehlt O. Schmidt (Z. a. Ch. **1895,** 377) diese Metalle mit elektrolytischen Niederschlägen von CdCu- oder CdZn-Legirungen zu überziehen. Zur Elektrolyse dienen Bäder, welche entweder Cd und Cu oder Cd und Zn als Cyandoppelsalze enthalten.

Kadmium und Sauerstoff.

Kadmiumoxyd dissociirt unterhalb 600°, das Cd verflüchtigt sich und bildet einen im durchscheinenden Licht violettblau gefärbten Metallspiegel (Alb. Colson, C. r. **129,** 825—827; Ch. C. **1900,** I, 99).

Kadmiumquadrantoxyd entsteht durch langsame Zersetzung von Kadmiumoxalat in einer Verbrennungsröhre im raschen CO_2-Strom bei niedriger T. Grünes Pulver. Der Zerfall des Suboxydes in Oxyd und Metall erfolgt unter Verbrauch von Wärme. SG. bei 19° = 8,207—8,177. Beim Erh. im CO_2-Strom verwandelt sich das Suboxyd in ein gelbbraunes Pulver, das als ein Gemenge von Metall und Oxyd anzusehen ist (S. Tanatar, Z. anorg. Ch. **27,** 432—436; Ch. C. **1901,** II, 332 bis 333).

Kadmium und Chlor.

Kadmiumchlorid. Nach R. Dietz existiren die Hydrate $CdCl_2 + 1H_2O$; $CdCl_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (stabil bis + 34°); $CdCl_2 + 4H_2O$ (stabil unterhalb — 5°). Die Hydrate $CdCl_2 + 2H_2O$ (v. Hauer, Wien. Ak. Berichte **13,** 449; **15,** 23; **17,** 331) und $CdCl_2 + 5H_2O$ (Worobieff)

konnten nicht erhalten werden (R. Dietz, B. **32,** 94—106; Ch. C. **1899,** I, 469).

$CdCl_2$ besitzt ein einfaches MG. (Nicolo Castoro, G. **28,** II, 317—322; Ch. C. **1899,** I, 408). — Eine Auflösung von $CdCl_2$ (20 g $CdCl_2$, 500 ccm H_2O, 500 ccm NH_3) dient in der Analyse als Absorbens für H_2S (Frank L. Crobaugh, J. Analyt. and Appl. Chem. **7,** 280 bis 282; Z. anorg. Ch. **5,** 321).

$CdCl_2 + 2H_2O$ scheidet sich nach N. Worobieff (J. russ. phys.-chem. Ges. [I] **28,** 458—460; Z. anorg. Ch. **18,** 386) aus einer bei 100° konz. Lsg. als weisses, krystallin. Pulver aus. Dieselben Krystalle erhält man auch beim Einengen der Lsg. bei gew. T.

$CdCl_2 + 2\frac{1}{2} H_2O$ kryst. monoklin-holoëdrisch, 1,1722 : 1 : 1,1134, ac = 84° 16′. Beobachtet {001}, {111}, {$\bar{1}$11}, {010}. Dicke Tafeln oder kurze Pyramiden. Leicht verwitternd (O. Mügge, A. Bömer und E. Sommerfeldt, N. Jahrb. Min. **99,** II, 72—80; Ch. C. **1899,** II, 246).

$CdCl_2 + 5H_2O$ scheidet sich in Krystallen aus einer Lsg., die 50 % Salz enthält, bei — 14° ab. Die Krystalle schmelzen bei ca. + 21°, bei 21,5—22° spalten sie sich unter Bildung von $CdCl_2 + 2H_2O$ (N. Worobieff, J. russ. phys.-chem. Ges. [I] **28,** 458—460; Z. anorg. Ch. **18,** 386).

Kadmiumchlorid-Ammoniak $CdCl_2 . 2NH_3$. Entsteht beim Zusatz von verd. NH_3 zu verd. $CdCl_2$-Lsg. (M. Tassilly, Bl. [3] **17,** 588 bis 591; Z. anorg. Ch. **20,** 151—152).

Kadmiumkaliumchlorid K_4CdCl_6, a : c = 1 : 0,615, ist diamagnetisch, positiv (V. v. Lang, A. W. [IIa] **108,** 557; Z. Kryst. **35,** 208; Ch. C. **1901,** II, 968).

Kadmiumammoniumchlorid $(NH_4)_4CdCl_6$ ist anscheinend diamagnetisch, positiv (V. v. Lang, A. W. [IIa] **108,** 557; Z. Kryst. **35,** 208; Ch. C. **1901,** II, 968—969).

$CdCl_2 . CdO . H_2O$. Dieses Oxysalz entsteht analog dem $CdBr_2 . CdO . H_2O$ (M. Tassilly, A. ch. [7] **17,** 38—125; Ch. C. **1899,** I, 1180).

Kadmiumoxychlorid Cd . OH . Cl (?) entsteht anscheinend beim Eintauchen von metallischem Cd in eine konz. $CdCl_2$-Lsg. Beim Erh. von Kadmiumchlorid mit metallischem Cd entsteht neben umverändertem Ausgangsmaterial ein bleigraues, in H_2O unlösl. Pulver, welches durch H_2O langsam in Cd und $CdCl_2$ zersetzt wird. Die Zusammensetzung dieses Produktes wechselt mit der T. und dem Verhältniss der angewendeten Substanzen, bei einem Ueberschuss von $CdCl_2$ scheint das Oxychlorür zu entstehen, das man auch durch Zusammenschmelzen von $CdCl_2$ und CdO erhalten kann. Bei einem Ueberschuss von Cd enthält das unlösl. Produkt wesentlich mehr Cd (F. Canzoneri, G. **19,** 845—851; Ch. C. **1898,** I, 88—89).

$CdCl_2 . CdO . 7H_2O$ entsteht in einer Kadmiumchloridlsg. durch HgO als weisser, gelatinöser Niederschlag (A. Mailhe, C. r. **132,** 1560 bis 1563; Ch. C. **1901,** II, 267).

Kadmium und Brom.

Kadmiumbromid. Es existiren die Hydrate $CdJ_2 + 1H_2O$ und $CdJ_2 + 4H_2O$ (R. Dietz, B. **32,** 95).

Kadmiumbromidhydrat $CdBr_2 + 4H_2O$ ist unterhalb 36° stabil. — Die bei 18° ges. Lsg. enthält in 100 g 48,90 g $CdBr_2$ (R. Dietz, B. **32,** 96—106; Ch. C. **1899,** I, 468).

$CdBr_2 . CdO . H_2O$. Dieses Oxysalz entsteht beim Lösen von Cd-Salzen in NH_3 (M. Tassilly, Bl. [3] **17,** 588—591; Z. anorg. Ch. **20,** 152; Ch. C. **1899,** I, 1180).

Kadmiumoxybromid $CdBr_2 . CdO + 3H_2O$ entsteht beim Erh. einer konz. $CdBr_2$-Lsg. im geschlossenen Rohr auf 200° (Tassilly, C. r. **124,** 1022; Z. anorg. Ch. **15,** 476; Ch. C. **1899,** I, 1180).

$CdBr_2 . CdO . 7H_2O$ entsteht analog wie das Oxychlorid (A. Mailhe, C. r. **132,** 1560—1563; Ch. C. **1901,** II, 267).

Kadmiumbromid $CdBr_2 . 2NH_3$ entsteht analog dem $CdCl_2 . 2NH_3$ (M. Tassilly, Bl. [3] **17,** 588—591; Z. anorg. Ch. **20,** 151—152).

Kadmiumammoniumbromid $CdBr_2 . 4NH_4Br$ entsteht aus Kadmiumsalzen und Jodammonium. Prächtige Prismen (Eugène Tassilly, A. ch. [7] **17,** 38—125; Ch. C. **1899,** I, 1180).

Kadmiumchlorid-Kadmiumbromid $CdCl_2 . CdBr_2 + 5H_2O$ entsteht aus gemischten Lsgn. von Kadmiumchlorid und Kadmiumbromid (R. Dietz, B. **32,** 95).

Kadmium und Jod.

Kadmiumjodid CdJ_2 ist nur als Anhydrid stabil. Die bei 18° ges. Lsg. enthält in 100 g 46,02 g CdJ_2 (R. Dietz, B. **32,** 96—106; Ch. C. **1899,** I, 468—469).

Trihydrat des sauren Kadmiumjodids $CdHJ_3 . 3H_2O$ entsteht beim Einleiten von HJ in ein auf 0° abgekühltes Gemisch von festem CdJ_2 und einer ges. Lsg. desselben. Bei — 4,7° scheiden sich aus der dichten, dunkelbraunen, starkrauchenden Lsg. die farblosen Nadeln aus. Nur in einer HJ-Atmosphäre oder in der Mutterlauge beständig. Zerfällt an der Luft schnell in HJ und CdJ_2 (D. Dobroserdow, J. russ. phys.-chem. Ges. **32,** 297—300; Ch. C. **1900,** II, 527).

Kadmiumjodid-Ammoniak $CdJ_2 . 2NH_3$ entsteht analog dem $CdCl_2 . 2NH_3$ (M. Tassilly, Bl. [3] **17,** 588—591; Z. anorg. Ch. **20,** 151 bis 152).

$CdJ_2 . CdO . H_2O$. Dieses Oxysalz entsteht analog dem $CdBr_2 . CdO . H_2O$ (M. Tassilly, Bl. [3] **17,** 588—591; Z. anorg. Ch. **20,** 152; Ch. C. **1899,** I, 1180).

Kadmiumoxyjodid $CdJ_2 . CdO + 3H_2O$ entsteht beim Erh. von konz. CdJ_2-Lsg. mit CdO im geschlossenen Rohr auf 200° (Tassilly, C. r. **12,** 1022; Z. anorg. Ch. **15,** 476). Doppelbrechende Krystalle, die von H_2O nicht zersetzt werden (Z. anorg. Ch. **20,** 151; Ch. C. **1899,** I, 1180).

Kadmium und Fluor.

Kadmiumfluorid. Die Löslichkeit des reinen Salzes, im Mol. auf 1000 ccm Lösungsflüss. berechnet, beträgt für H_2O 0,289 Mol., für HFl vom Titer 1,08 0,372 Mol. $CdFl_2$. — Die grössere Löslichkeit in HFl ist wohl auf die Bildung eines sauren Kadmiumfluorids oder einer Komplexverbindung zurückzuführen (A. Jaeger, Z. anorg. Ch. **27**, 22—40; Ch. C. **1901**, I, 1033).

Kadmium und Schwefel.

Kadmiumsulfid CdS entsteht als feinkrystallin. Pulver bei der Einwirkung von weissem Schwefelammonium auf CdS im Rohr auf 150 bis 200° (Vl. Stanek, Z. anorg. Ch. **17**, 117—125; Ch. C. **1898**, II, 260).

Kadmiumsulfid dissociirt unterhalb 600°, das Cd verflüchtigt sich, bildet einen im durchscheinenden Licht violettblau gefärbten Metallspiegel (Alb. Colson, C. r. **129**, 825—827; Ch. C. **1900**, I, 99).

Kadmiumsulfid brachte A. Mourlot (C. r. **123**, 54—57; Ch. C. **1896**, II, 414) durch Einwirkung hoher T. im elektrischen Ofen zur Kryst.

Kadmiumsulfate. Bisher sind beschrieben: $2CdSO_4 . H_2O$; $CdSO_4 . H_2O$; $3CdSO_4 + 8H_2O$; $CdSO_4 . 4H_2O$ (Strohmeyer); $CdSO_4 + 3H_2O$ (Rammelsberg). N. Worobieff (J. russ. phys.-chem. Ges. [I] **28**, 452—458; Z. anorg. Ch. **18**, 387) erhielt $3CdSO_4 . 8H_2O$ in monoklinen Krystallen beim Verdunsten der Lsg. im Exsiccator, ebenso bei 10—15°. Bei 103—104° zerfallen die Krystalle, es entsteht $CdSO_4 . H_2O$. Bei —20° vermuthet Worobieff ein Kryohydrat. — $CdSO_4 + 7H_2O$ fanden F. Mylius und R. Funk (B. [1897] **30**, 824; Z. anorg. Ch. **18**, 387). Umwandlungs-T. etwa 4°. — $2CdSO_4 + 5H_2O$ konnte nicht erhalten werden, auch nicht $CdSO_4 + 4H_2O$. — Kryst. Kadmiumsulfat nur in den Modifikationen $CdSO_4$; $CdSO_4 + H_2O$; $CdSO_4 + {}^8/_3 H_2O$; $CdSO_4 + 7H_2O$ bekannt (l. c.; Ch. C. **1897**, I, 1089).

Kadmiumammoniumsulfat $Cd(SO_4)_2(NH_4)_2 + 6H_2O$ entsteht durch Eintragen von gut ausgewaschenem, feuchten CdO_2H_2 in eine wässerige Lsg. von $SO_4(NH_4)_2$ unter Erw., bis sich nichts mehr auflöst. Die Kryst. wird durch Zusatz von etwas H_2SO_4 gefördert (A. P. **235**, 644—646; Ch. C. **1898**, I, 658).

Kadmium und Stickstoff.

Kadmiumnitrat $Cd(NO_3)_2 + 9H_2O$ und $Cd(NO_3)_2 + 4H_2O$. Der kryohydratische Punkt ist —16°. Umwandlungspunkte sind +1° und +59,5°. In der Nähe des S. existiren Lsgn. des Tetrahydrates, welche weniger als 4, ja sogar weniger als 2 Mol. H_2O enthalten. Bei 18° enthält die ges. Lsg. 55,90% $Cd(NO_3)_2$ (R. Funk, B. **32**, 96—106; Ch. C. **1899**, I, 469).

Kadmium und Phosphor.

Saures Kadmiumkaliumsubphosphat $CdH_2P_2O_6 + K_2H_2P_2O_6 + 2\frac{1}{2}H_2O$ (= Monokadmiumkaliumdisubphosphat) entsteht wie das analoge Zinksalz. Krystallinisch. S. = 170°, wirft bei 200—300° Blasen, bläht sich stark auf, wird hierbei schmutzig. Ueber dem Einbrenner sinkt es wieder zusammen und gibt vor dem Gebläse ein farbloses, klares Glas (Conrad Bansa, Z. anorg. Ch. **6,** 146—147).

Kadmiumthiopyrophosphat $Cd_2P_2S_7$. Weisses Krystallpulver, schnell an feuchter Luft zersetzlich, wird wenig angegriffen durch heisse HNO_3 (Ferrand, C. r. **122,** 826—829; Ch. C. **1896,** I, 1185—1186).

$\mathbf{CdNa_4(PO_3)_6 + 4H_2O}$ entsteht als Niederschlag beim Zusatz von Alk. aus Kadmiumjodid und einer Lsg. von Natriumtrimetaphosphat (Arthur Wiesler, Z. anorg. Ch. **28,** 177—209; Ch. C. **1901,** II, 1142).

Kadmium und Arsen.

Kadmiumorthoarsenit $Cd_3As_2O_6$ entsteht durch Fällen einer Lsg. von $CdCl_2$ in 50%igem Alk. mit einer durch einige Tropfen $CH_3.COOH$ nahezu neutral gemachten wässerigen Lsg. von K_3AsO_3 (Stavenhagen, J. pr. **51,** 1—42; Z. anorg. Ch. **8,** 405).

Kadmium und Kohlenstoff.

Kadmiumkarbonat wird erhalten durch Zusatz von Ammoniumkarbonat im Ueberschuss zu einer Lsg. von $CdCl_2$ von mittlerer Konz., sowie von NH_3 zur Auflösung des gebildeten Niederschlags, starkes Verdünnen mit H_2O und Erw. auf dem Wasserbade. In dem Maasse, wie NH_3 entweicht, entstehen lange, einfache Rhomboëder mit 74,51% CdO und 25,10% CO_2, die bei Rothglut schwarzes CdO unter Erhaltung der Krystallumrisse bilden (A. de Schulten, Bull. Soc. franç. Min. **20,** 195—198; Ch. C. **1898,** I, 135).

Kadmiumkaliumferrocyanid $CdK_2Fe(CN)_6$. Unter wechselnden Bedingungen vorgenommene Fällungen von Cd-Salzlsgn. mit Kaliumferrocyanid haben wechselnde Zusammensetzung (Edmund H. Miller und Henry Fisher, Am. Soc. **22,** 537—543; Ch. C. **1900,** II, 810).

Kadmium und Natrium.

Die Verbindung $\mathbf{NaCd_2}$ schmilzt bei 395° (Kurnakoff, J. russ. phys.-chem. Ges. **30,** 325—326; Z. anorg. Ch. **20,** 388).

Nass.

Blei.

i. AG. 206,9; d. AG. 205,35.

Gewinnung. Zur Metallurgie des Bleies vergl. Villejean (J. ph. [6] **13,** 97).

Eigenschaften. SG. $^{20}_{4}$ des dest. Pb ungepresst 11,3415, gepresst 11,3470 (Kahlbaum, Roth und Siedler, Z. anorg. Ch. **29,** 177). — Härte 1,5 der Skala von Mohs (Rydberg, O. **33,** 353). Vergl. auch Auerbach (Ann. d. Phys. [4] **3,** 108). — Die Volumänderung beim S. beträgt 3,7 %, in ccm pro g ... $k_\lambda = 0,0034$ (Toepler, P. A. [2] **53,** 392). — Spezifische Wärme bei einem Gehalt von 3 ‰ Tl und von anderen Metallen in Spuren zwischen 110 und 115°, bezogen auf H_2O von 15°: 0,030887 (Bartoli und Stracciati, G. **25,** I, 389), von dest. Pb ungepresst 0,03053, gepresst 0,03083 (Kahlbaum, Roth und Siedler l. c.).

In der Knallgasflamme erh., gibt Pb ein schönes Bandenspektrum mit wenig Linien (Hartley, Ch. N. **67,** 279). — Brechungsexponent in den Salzlsgn. für die A-Linie 2,36 (van Aubel, O. **30,** 565).

AG. i. 206,9042 (Thomsen, O. **13,** 726). Atommagnetismus $k = -0,248 . 10^{-6}$ (St. Meyer, M. **20,** 369).

Ionisirungswärme — 1,0, für eine Valenz — 0,5 Cal. (Ostwald, O. **11,** 501).

Im Berührung mit lufthaltigem dest. H_2O verwandelt sich Pb oberflächlich in $Pb(OH)_2$, das durch anwesendes CO_2 als basisches Karbonat gefällt wird, weshalb Gegenwart von CO_2 oder lösl. Karbonaten die Oxydation verhindert oder doch verlangsamt; wirksamer noch sind H_2SO_4 oder lösl. Sulfate; geringe Mengen von $Ca(OH)_2$ befördern, grössere beeinträchtigen die Reaktion, wenngleich in geringerem Maasse als CO_2 (Clowes, Proc. Ch. Soc. **18,** 46). Vergl. auch Ružička (Arch. Hyg. **41,** 23). — Pb löst sich bei Luftzutritt spurenweise in NH_3, ganz leicht in Kalkwasser (Endemann, Am. **19,** 890).

Ueber Reaktionen des Pb mit den Oxyden des S vergl. Jenkins und Smith (Soc. **71,** 666).

Reaktionen der Bleisalze. Alkal. $SnCl_2$-Lsg. fällt aus den Lsgn. der Pb-Salze metall. Pb (Vanino und Treubert, B. **31,** 1118). Zn fällt fast reines Pb (Mylius und Fromm, B. **27,** 630). — Pb vermag, gerade wie Zn oder Fe, bei gewöhnlicher T. Pb aus der neutralen Lsg. seines Nitrates zu fällen. Bleiacetatlsg. wird nicht gefällt.

Verunreinigung des angewandten Pb kann nicht die Ursache sein, da auch ganz reines Blei die Erscheinung zeigt. Das Pb scheidet sich in Form von metallisch glänzenden Blättchen ab, die sich nach etwa 1 Monat in basisches Salz umwandeln. Das Nitrat geht hierbei in Nitrit, das der Flüss. gelbe Färbung verleiht, und in basisches Salz über (Senderens, Bl. [3] **11,** 424).

Ueber die Konstitution von Pb-Salzen in wässeriger Lsg. vergl. Fernau (Z. anorg. Ch. **17,** 327).

Blei und Sauerstoff.

Bleisuboxyd.

Pb_2O.

Entsteht durch Erh. von Bleioxalat unter Luftabschluss bei niederer T. als grauschwarzes Pulver, SG. 8,342, das durch NaOH und Säuren sofort in Pb und PbO zerlegt wird.

Bei höherer T. resultirt ein graugrünes Pulver, SG. bis zu 9,98, ein Gemenge von Pb und PbO (Tanatar, Z. anorg. Ch. **27,** 304).

Bleioxyd.

PbO.

Reines PbO kann durch Erh. von Bleioxalonitrat erhalten werden. Vergl. Leclère (C. r. **125,** 893).

Hélier (Bl. [3] **21,** 43) schreibt die Formel des Bleioxydes $(PbO)_n$. Durch Reduktion soll es nach einander in $Pb(PbO)_{n-1}$, $(Pb_2PbO)_{n-2}$ etc. übergehen.

Bleihydroxyde.

$Pb(OH)_2$. Pb als Anode in KNO_3 geht bei der Elektrolyse glatt in $Pb(OH)_2$ über (Lorenz, Z. anorg. Ch. **12,** 436).

Zur Auflösung in Alkalilauge benöthigt 1 Mol. frisch gefälltes $Pb(OH)_2$ 8,5 OH', gefälltes und nachher im Vakuumexsiccator, dann bei 60—70° im Trockenschrank entwässertes 8,8 OH' (Herz, Z. anorg. Ch. **28,** 274). Da seine Alkalisalze in wäss. Lsg. starke hydrolytische Dissociation erleiden und nur bei grossem Alkaliüberschusse existenzfähig sind, ist $Pb(OH)_2$ als sehr schwache Säure zu bezeichnen (Hantzsch, Z. anorg. Ch. **30,** 289; vergl. auch Rubenbauer, Z. anorg. Ch. **30,** 331).

Mit den Halogenverbindungen des Pb scheint $Pb(OH)_2$ basische oder komplexe Verbindungen einzugehen. Es zers. die Alkalihaloide unter Bildung von Halogenblei (Jaeger, Z. anorg. Ch. **27,** 22).

Bleisuperoxyd.

PbO_2.

Darstellung. Frei von Hypochlorit kann PbO_2 erhalten werden durch Eintragen von PbO in geschmolzenes NaOH von möglichst

hoher T. unter Umrühren und Oxydation mit $NaNO_3$; die Schmelze wird mit H_2O ausgezogen:

$$PbO + 2NaOH + NaNO_3 = Na_2PbO_3 + NaNO_2 + H_2O;$$
$$Na_2PbO_3 + H_2O = PbO_2 + 2NaOH$$

(Minor, Der Techniker **16,** 80; Ch. Z. **18,** Rep. 189). — PbO_2 kann auch auf elektrolytischem Wege dargestellt werden. Eine aufgeschlämmtes PbO enthaltende Lsg. von NaCl wird mittelst einer unlösl. Anode und einer beliebigen Kathode bei etwa 3 Volt und entsprechender Stromstärke elektrolysirt. An der Anode tritt hierbei keine Spur von freiem Cl auf, an der Kathode findet lebhafte H-Entwickelung statt. Die Reaktion verläuft quantitativ, wahrscheinlich nach intermediärer Bildung von Bleioxydnatron gemäss den Gleichungen:

$$Pb\begin{matrix}-ONa\\-ONa\end{matrix} + NaOCl + H_2O = PbO_2 + 2NaOH + NaCl \text{ und}$$

$$Pb\begin{matrix}-ONa\\-ONa\end{matrix} + Cl_2 = PbO_2 + 2NaCl$$

(Chemische Fabrik Griesheim-Elektron, D.R.P. Kl. 12n, Nr. 124512; Ch. C. **1901,** II, 1102).

Eigenschaften. Mit NH_3 reagirt PbO_2 nach:

$$2NH_3 + 3PbO_2 = 2N + 3PbO + 3H_2O_2,$$

daneben tritt Nitrat und Nitrit auf (Michel und Grandmougin, B. **26,** 2565).

Ueber die Diffusion von PbO_2 in SO_2 vergl. Colson (Bl. [3] **17,** 164).

Ueber Reaktionen im Bleisammler vergl. Liebenow (Z. f. Elektrot. und Elektroch. **2,** 653) und Löb (das. 495).

Blei und Halogene.

Ueber Mischkrystalle der Pb-Halogensalze vergl. Herty und Boggs (Am. Soc. **19,** 820).

Ueber die Dissociation von $PbCl_2$, $PbBr_2$ und PbJ_2 in Lsgn. vergl. v. Ende (Z. anorg. Ch. **26,** 129).

Blei und Chlor.

Bleichlorid $PbCl_2$.

Eigenschaften. In CS_2 ist $PbCl_2$ absolut unlösl. (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6,** 255).

Die Dissociation des $PbCl_2$ in wässeriger Lsg. erfolgt stufenweise nach: $PbCl_2 = PbCl^{\cdot} + Cl'$; $PbCl^{\cdot} = Pb^{\cdot\cdot} + Cl'$, und zwar ist die der ersten Stufe stärker als die der zweiten, es herrscht ein gewisses Widerstreben gegen die Aufnahme der zweiten Ladung. Die Dissociation der ersten Stufe verhält sich etwa wie die eines binären, einwerthigen Salzes (KCl oder NaCl) von entsprechender Konz. Bei mittleren Konz. von hinzugefügtem HCl oder KCl wird die Löslichkeit um den berechneten Betrag zurückgedrängt. Bei höheren Konz. bildet

sich ein komplexes Salz K_2PbCl_4 oder eine Säure H_2PbCl_4. — Das Massenwirkungsgesetz gilt nicht für die Dissociation, wohl aber für die Beeinflussung der Löslichkeit durch hinzugefügte Ionen. — Die ges. wässerige Lsg. (38,80 Millimol. pro Liter bei 25,20° C.) ist zu 93,8 % dissociirt, zu 50,1 % in Pb-Ionen, zu 43,7 % in PbCl-Ionen (v. Ende, Z. anorg. Ch. **26**, 129).

Ueber die Elektrolyse von geschmolzenem $PbCl_2$ vergl. Auerbach (Z. anorg. Ch. **28**, 1); über seine Zersetzungsspannung Sacher (Z. anorg. Ch. **28**, 385).

Kalte $PbCl_2$-Lsg. erzeugt mit $Cu_4O_3(OH)_2$ unter Blaufärbung der Flüss. ein Bleioxychlorid (Mailhe, C. r. **133**, 226).

Kaliumbleichloride. $3KPbCl_3 . H_2O$. Grosse, glänzende Prismen; verliert sein H_2O erst bei etwa 200°. KPb_2Cl_5. Weisse Prismen (Wells, Campbell, Walden und Wheeler, Sil. [3] **45**, 121; Z. anorg. Ch. **3**, 195).

Ammoniumbleichloride. Nach Wells und Johnston (Z. anorg. Ch. **4**, 117) existirt kein einziges der von André beschriebenen Ammoniumbleihaloide; die bestehenden sind vielmehr den entsprechenden Kaliumverbindungen analog, nur konnte eine Verbindung $NH_4PbBr_3 . H_2O$ nicht erhalten werden. Vergl. auch Randall (Am. **15**, 494).

$2PbCl_2 . NH_4Cl$. Kryst. aus Lsgn. von 2—10 g $PbCl_2$ in 250 ccm kalt ges. NH_4Cl-Lsg. (Randall). Farblose, kurze Prismen (Wells und Johnston); klinorhombisch. Wird von H_2O dissociirt, von starken Säuren und KOH leicht gel. (Fonzes-Diacon, Bl. [3] **17**, 346).

$3[PbCl_2 . NH_4Cl] . H_2O$; kryst. beim Erkalten einer Lsg. von $PbCl_2$ in heisser, konz. NH_4Cl-Lsg. (Wells und Johnston).

$PbCl_2 . 2NH_4Cl$. Bildet sich aus einer bei 100° ges. Lsg. von $PbCl_2$ in kalt ges. NH_4Cl-Lsg. (Randall). Quadratisch (Fonzes-Diacon).

$2PbCl_2 . NH_4Br$. Orthorhombische, prismatische Kryst.

$PbCl_2 . 2NH_4Br$. Weisse, klinorhombische Nadeln (Fonzes-Diacon).

Bleichlorat $Pb(ClO_3)_2$. Die langsame Zers. des Bleichlorats besteht aus zwei von einander unabhängigen Reaktionen:

$$Pb(ClO_3)_2 = PbCl_2 + 3O_2; \quad Pb(ClO_3)_2 = PbO_2 + Cl_2 + 2O_2;$$

die letztere geht etwa 7mal schneller vor sich. Gleichzeitig wird nach: $PbO_2 + Cl_2 = PbCl_2 + O_2$ eine nach den Versuchsbedingungen wechselnde Menge Cl reabsorbirt (Sodeau, Proc. Ch. Soc. **16**, 88).

Blei und Brom.

Bleibromid.

$PbBr_2$.

Die Schwärzung am Licht ist auf Br-Verlust (2—4 %) zurückzuführen (Norris, Am. **17**, 189).

Bleioxybromide. KOH + Br fällen aus Pb-Salzen gelbes Bleioxybromür; beim Erw. schwärzt sich die Flüss. unter Bildung eines Bleianhydrides, das in wenig verd. HNO_3 unlösl. ist (Vitali, Boll. Chim. Farm. **38,** 665).

Bleichlorobromide. Bildungsweisen: 1. Aus Hydraziden und Pb-Halogenverbindungen. 2. Aus $PbCl_2$-Lsg. und Bromidlsg. 3. Aus Alkalichloriden und Bromiden mit Bleibromid und -chlorid. 4. Aus Br und Chlorojodiden (Thomas, C. r. **128,** 1234).

PbClBr. Aus 5 g $PbCl_2$, in 240 ccm heissen Wassers gel. und 10 ccm $^n/_{10}$ KBr-Lsg. beim Erkalten in H_2O-freien dendritischen Kryst., unveränderlich am Licht, lösl. in H_2O unter theilweisem Zerfall in Chlorid und Bromid, unlösl. in kaltem, sehr wenig lösl. in heissem Alkoh., lösl. in HCl zu $PbCl_2$, in HBr zu $PbBr_2$ (Thomas, Bl. [3] **19,** 598).

$3PbCl_2 . PbBr_2$. Nach Methode 3; lösl. in H_2O, zers. in verd. wässeriger Lsg., unlösl. in kaltem, wenig lösl. in sied. Alkoh. (Thomas, C. r. **128,** 1234).

Bleibromiddoppelsalze. **$K_3Pb_2Br_8 . 4H_2O$.** Dunkelbraune, feste, scharf begrenzte Prismen; schliessen leicht etwas KBr ein (Wells, Z. anorg. Ch. **4,** 346; **9,** 304).

$2PbBr_2 . NH_4Cl$. Grosse, quadrat. Tafeln (Fonzes-Diacon, Bl. [3] **17,** 346).

$2PbBr_2 . NH_4Br$. Scheidet sich beim Verd. der Lsg. von $PbBr_2 . 2NH_4Br . H_2O$ in quadrat. Blättchen ab (Wells und Johnston, Z. anorg. Ch. **4,** 117; vergl. auch Fonzes-Diacon, l. c.).

$PbBr_2 . 2NH_4Br$. Weisse Nadeln (Fonzes-Diacon).

$PbBr_2 . 2NH_4Br . H_2O$. Entsteht beim Aufl. von $PbBr_2$ oder PbO in NH_4Br-Lsg.; strahlenförmige Gruppen stark lichtbrechender, dünner Prismen (Wells und Johnston).

Blei und Jod.

Bleijodid.

PbJ_2.

Eigenschaften. PbJ_2 kryst. wasserfrei (Bancroft, Journ. of Phys. Chem. **1,** 786); ist absolut unlösl. in CS_2 (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6,** 255).

Die bei der Elektrolyse von geschmolzenem PbJ_2 bei 700° auftretenden Schwankungen der Stromausbeute durch die Bildung von PbJ_4 hypothetisch zu erklären, wie es Faraday gethan hat, liegt kein Grund vor; die Unregelmässigkeiten scheinen vielmehr ausschliesslich auf physikalischen Ursachen (Lösl. des Metalles, Diffusion . . .) zu beruhen, die hier (wegen der grösseren Lösl. des J gegenüber dem Cl in der Schmelze) von ganz besonderem Einflusse sind (Auerbach, Z. anorg. Ch. **28,** 1).

Bleioxyjodide. Groeger's (M. **13,** 510) **$PbO . PbJ_2 . J_3$** enthält 1 Mol. H_2O. Schwarze, glänzende, anscheinend tetragonale Kryst.

Ist nicht als Verbindung des vierwerthigen Pb aufzufassen (Wells, Z. anorg. Ch. **9,** 304).

Doppelverbindungen mit $PbCl_2$ und $PbBr_2$.

Bleichlorojodide. **PbJCl** = $PbJ_2 . PbCl_2$ entsteht aus PbJ_2 und kochender HCl entweder rein oder neben $PbCl_2$ oder PbJ_2, ferner aus PbJ_2 mit Alkalichloriden oder $PbCl_2$ mit Alkalijodiden. N_2O_4 oxydirt zu Oxychlorid und J: $2PbJCl + O = Pb_2OCl_2 + J_2$ (Thomas, C. r. **126,** 1349; Bl. [3] **19,** 598).

$3PbJCl + H_2O$. Lange, klinorhombische Nadeln (Fonzes-Diacon, Bl. [3] **17,** 346).

$PbJ_2 . 3PbCl_2$ und **$PbJ_2 . 5PbCl_2$** bilden sich aus 5 Thln. $PbCl_2$ und 1 Thl. KJ oder NH_4J und 250 Thln. H_2O. — Bei grossem Ueberschuss von Alkalijodid werden alle Bleihaloide in PbJ_2-Doppelsalze übergeführt (Field, Ch. N. **67,** 157).

Bromjodide entstehen in analoger Weise wie die Bromchloride. Je niedriger die T., desto grösser ist der Br-Gehalt der gebildeten Verbindung.

$3PbBr_2 . PbJ_2$ entsteht beim Erkalten der ges. wäss. Lsg. von PbJ_2 in wäss. $PbBr_2$-Lsg. sowie beim Erw. von $PbBr_2$ (5 g) und KJ (1 g) mit H_2O (250 g). Ueber 65° bildet sich daneben PbJ_2 (Thomas, C. r. **128,** 1234, 1329).

$2PbBr_2 . PbJ_2$ bildet sich neben dem Vorigen zwischen 50 und 65° (Thomas, l. c.).

Doppelverbindungen des PbJ_2 mit anderen Jodiden.

$3PbJ_2 . PJ_3 . 12H_2O$. Gelbliche Nadeln. Bildungswärme + 8 Cal.

$3PbJ_2 . AsJ_3 . 12H_2O$. Nadeln. Bildungswärme + 3,6 Cal.

$3PbJ_2 . SbJ_3 . 12H_2O$. Schwarze, oktaëdrische Kryst.; Bildungswärme + 12 Cal.

$3PbJ_2 . BiJ_3 . 12H_2O$. Feine, röthliche Nadeln; Bildungswärme + 16,7 Cal.

$PbJ_2 . SnJ_2 . 8H_2O$. Nadeln. Bildungswärme + 8,8 Cal. (Mosnier, A. ch. [7] **12,** 374).

$KPb_2(BrJ)_5$. Herty's tafelförmige Kryst. von olivgrüner Farbe (Am. **15,** 81) sind als Mischkryst. von obiger Zusammensetzung aufzufassen (Wells, Z. anorg. Ch. **4,** 128).

$3PbJ_2 . 4KJ . 6H_2O$. Aus den Komponenten darzustellen (Mosnier, C. r. **120,** 444).

$PbJ_2 . KJ . 2H_2O$ ist nach Herty (Am. **18,** 290) die einzige wirklich existirende Doppelverbindung von PbJ_2 mit KJ.

$PbJ_2 . 2KJ$. Kryst. aus 10%iger $Pb(NO_3)_2$-Lsg. + KJ bis zur Lsg. des ursprünglich gefällten Niederschlages beim Stehen in farblosen Nadeln; löst sich in konz. KJ unverändert, wird durch H_2O zers. (Huxley Brooks, Ch. N. **77,** 191).

$K_3Pb_2J_8 . 4H_2O$. Glänzende, schwarze, lange Prismen, mit wechselnden Mengen KJ verunreinigt. Beständiger als das analoge Bromid,

liefert mit diesem ziemlich beständige, isomorphe Mischungen tetragonaler Prismen der Formel $K_3Pb_2(BrJ)_8 . 4H_2O$. — Konstitution

$$3KJ . 2PbJ_2 . J . 4H_2O$$

(Wells, Z. anorg. Ch. **4,** 346; **9,** 304).

$PbJ_2 . NH_4Cl . 2H_2O$. Das beim Aufl. von PbJ_2 in NH_4Cl-Lsg. erhaltene Doppelsalz hat nicht die Zusammensetzung

$$PbJ_2 . 4NH_4Cl . 2H_2O \text{ oder } PbJ_2 . 3NH_4Cl$$

(Poggiale, Völkel), sondern enthält nur 1 Mol. NH_4Cl. — Sehr ähnlich dem Salz $NH_4PbJ_3 . 2H_2O$ (Wells und Johnston, Z. anorg. Ch. **4,** 117). Mattgelbe, klinorhombische Nadeln (Fonzes-Diacon).

$PbJ_2 . NH_4Br . 2H_2O$. Schwach gelb gefärbte, lange Nadeln.

$2PbJ_2 . NH_4Br$. Quadratische Blättchen, zers. sich am Licht.

$3PbJ_2 . 4NH_4J . 6H_2O$. Lange, gelbe, klinorhombische Nadeln (Fonzes-Diacon), wasserfrei bei 105°; wird durch H_2O, CH_3OH und C_2H_5OH zers.; Bildungswärme + 5,29 Cal.

$PbJ_2 . 2NaJ . 4H_2O$; wasserfrei bei 100°; stark doppeltbrechend, wird am Licht grünlich. Bildungswärme + 98,16 Cal.

$PbJ_2 . 2NaJ . 6H_2O$. Kryst. polarisiren stark und sind sehr stark doppeltbrechend. Bildungswärme + 97,23 Cal.

$PbJ_2 . 2LiJ . 4H_2O$. Gelblich. Bildungswärme + 96,02 Cal. (Mosnier, A. ch. [7] **12,** 374).

Lithiumbleijodid $PbJ_2 . LiJ + 5H_2O$. Aus LiJ-Lsg. und PbJ_2 bei 140—150° beim Erkalten in gelben Nadeln mit sehr spitzigen Enden, die oberhalb 72° abzupressen sind, weil sonst Verunreinigung mit $LiJ + 3H_2O$ eintritt. — Beim Erw. auf etwa 95° geht die Farbe in Roth über unter Bildung eines Tetrahydrats (Bogorodski, Ж. **26,** 216).

$2PbJ_2 . BaJ_2 . 7H_2O$. Wasserfrei bei 100°; gelbliche Nadeln. Bildungswärme des wasserhaltigen Salzes + 6,58, des wasserfreien — 16,7 Cal.

$2PbJ_2 . SrJ_2 . 7H_2O$. Röthliche, oktaëdrische, reguläre Kryst. Bedecken sich, in der Mutterlauge dem Licht ausges., mit einer braunrothen Schicht von Strontiumperjodid, $SrJ_3 . 15H_2O$. Bildungswärme + 2,84, wasserfrei — 3,35 Cal.

$2PbJ_2 . CaJ_2 . 7H_2O$. Gelbliche, reguläre Oktaëder. Auch hier bildet sich leicht $CaJ_3 . 15H_2O$. Bildungswärme + 1,30, wasserfrei — 10,99 Cal.

$PbJ_2 . 2MgJ_2$. Gelbliche Kryst. Bildungswärme + 8,52 Cal.

$PbJ_2 . 2ZnJ_2$. Gelbliche Kryst.; wird durch feuchte Luft sofort zers.; Bildungswärme + 0,74 Cal.

$PbJ_2 . 2CdJ_2$. Kleine, weisse Kryst.; Bildungswärme + 10,30 Cal. (Mosnier, A. ch. [7] **12,** 374).

Blei und Fluor.

Bleifluorid $PbFl_2$. PbO ist in H_2Fl_2 völlig unlösl., $Pb(OH)_2$ aus $Pb(OOC.CH_3)_2$ und NH_3 nur in schwacher H_2Fl_2 lösl. (Jaeger, Z. anorg. Ch. **27,** 22).

PbFlCl. Aus $PbFl_2$ und NH_4Cl. Quadratische Blättchen (Fonzes-Diacon, Bl. [3] **17**, 346).

Bleitetrafluorid $PbFl_4$. Beim Eintragen von $3KFl . HFl . PbFl_4$ in kalte konz. H_2SO_4 entsteht zuerst eine klare Lsg., dann eine zitronengelbe, gallertartige Emulsion, die wahrscheinlich die kolloidale Modifikation des $PbFl_4$ enthält. Bei 100—110° scheidet sich ein schweres, zitronengelbes Pulver ab, das durch H_2O unter Abscheidung von PbO_2 zers. wird und aus KJ Jod in Freiheit setzt. — Die Lsg. in überschüss. H_2SO_4 zers. sich mit der Zeit unter Entwickelung von HFl und Abscheidung gelber Krusten von $Pb(SO_4)_2$ (Brauner, Z. anorg. Ch. **7**, 1).

Orthofluorbleisäure $H_4PbFl_8 = PbFl_4 . 4HFl$ wird in wäss. Lsg. erhalten beim Aufl. von Bleitetraacetat in Flusssäure; in freier Form nicht darstellbar, da sich die Lsg. schon bei gew. T. unter Abscheidung von PbO_2 zers. (Brauner l. c.).

Trikaliummonohydroorthofluoplumbat $3KFl.HFl.PbFl_4$. Darstellung: 1. Aus dem frisch gefällten Oxyd $Pb_5O_7 . 3H_2O$ mit $KHFl_2$ und HFl. 2. Durch Eintragen einer Schmelze von 1 Mol. PbO_2 und 3 Mol. KOH in einen grossen Ueberschuss von HFl. 3. Durch Aufl. von 3 Mol. $KHFl_2$ in überschüss. HFl und Einbringen von Pb-Tetraacetat. Die aus Pb-Tetraacetat und starker HFl erhaltene Fluorbleisäure scheidet PbO_2 ab. — H_2O zers. das K-Salz nach: $3KFl . HFl . PbFl_4 + nH_2O = H_2PbO_3 + 3KHFl_2 + 2HFl + (n-3)H_2O$; Wärme nach: $3KFl . HFl . PbFl_4 = HFl + 3KFl . PbFl_4$; $3KFl . PbFl_4 = 3KFl + PbFl_2 + Fl_2$. [Erster verlässlicher chemischer Weg zur Darst. von Fl.] (Brauner, Z. anorg. Ch. **7**, 1.) — $3KFl . HFl . PbFl_4$ ist isomorph mit $3KFl . HFl . SnFl_4$ und bildet monokline, nadelförmige Kryst. mit unvollkommenen Flächen (Vrba, Z. f. Kryst. **26**, 635).

Blei und Schwefel.

Ausser PbS scheint noch ein unbeständiges Polysulfid PbS_5 zu bestehen.

Bleisulfid.

PbS.

Bildung und Darstellung. Der durch konz. heisse $Na_2S_2O_3$-Lsg. in $Pb(NO_3)_2$-Lsg. hervorgerufene weisse Niederschlag wird auch bei längerem Kochen nicht geschwärzt. Werden jedoch lösl. Pb-Salze durch NaCl in $PbCl_2$ übergeführt, so färbt sich der in sied. Lsg. durch $Na_2S_2O_3$ erzeugte weisse Niederschlag erst gelb, dann grau, endlich (nach 12stünd. Stehen) schwarz, infolge der (unvollständigen) Reaktion:

$$PbCl_2 + Na_2S_2O_3 + H_2O = PbS + 2NaCl + H_2SO_4.$$

Wendet man statt NaCl NH_4Cl an, so fällt sofort quantitativ schwarzes PbS (Faktor, Pharm. Post **33**, 355).

Ueber elektrolytische Darstellung von PbS vergl. Lorenz (Z. anorg. Ch. **12**, 442).

Eigenschaften. S. 935° (Lodin, C. r. **120,** 1164). — Amorphes PbS wird bei längerem Erh. nur in geringem Maasse krystallin. (Spring, O. **18,** 553), kann aber bei der T. des elektr. Ofens kryst. erhalten werden (Mourlot, C. r. **123,** 54).

Beim Schmelzen von Bleiglanz im Hochofen soll nach Hannay (Ch. N. **69,** 195, 270; **70,** 43) Verlust an Pb stattfinden infolge der Bildung einer „flüchtigen Verbindung PbS_2O_2“ nach:

$$24\,PbS + 22\,O_2 = 17\,Pb + \underbrace{2(PbS\,.\,PbO) + PbSO_4}_{\text{Schlacke}} + \underbrace{2\,PbS_2O_2 + 17\,SO_2}_{\text{Rauch}}$$

Nach Lodin (C. r. **120,** 1164) hingegen finden folgende Reaktionen statt: $PbS + 2\,PbO = 3\,Pb + SO_2$; $PbS + PbSO_4 = 2\,Pb + 2\,SO_2$, und ist der in praxi stattfindende Verlust an Pb auf die Flüchtigkeit des PbS unterhalb seines S. zurückzuführen.

Bleisulfohaloide entstehen durch Einwirkung von H_2S auf in Halogenwasserstoffsäure gel. Halogenblei in bestimmten Verhältnissen und sind nicht sehr beständig; man erhält auf diese Weise **$PbS\,.\,PbCl_2$** **$PbS\,.\,PbBr_2$**, schwieriger **$PbS\,.\,4\,PbJ_2$** (Lenher, Am. Soc. **23,** 680). Ein Produkt von einer dieser Formel nahe entsprechenden Zusammensetzung entsteht beim Vermischen von kaltem ges. H_2S-Wasser mit einer konz. Lsg. von PbJ_2 in ges. KJ-Lsg. als ziegelrother Niederschlag, der abfiltrirt und zur Entfernung von $PbJ_2\,.\,KJ$ mit ges. KJ-Lsg., dann bis zum Verschwinden der J-Reaktion mit kaltem H_2O, absol. Alkoh., CS_2 und absol. Alkoh. gewaschen wird. Beim Einleiten von H_2S in PbJ_2-KJ-Lsg. fällt zunächst gleichfalls ein ziegelrother Niederschlag aus, der sich auch bei Gegenwart von überschüss. PbJ_2 schnell schwarz färbt unter Bildung von PbS (Lenher, Am. Soc. **17,** 511).

Bleipolysulfid PbS_5. Fällt aus 1%iger $Pb(NO_3)_2$-Lsg. auf Zusatz von verd. Calciumpolysulfidlsg. bei 0° als purpurrother, nur bei T. unter 10° beständiger Niederschlag (Bodroux, C. r. **130,** 1397).

Bleisulfit $PbSO_3$. Aus Bleiacetat und Na_2SO_3 bildet sich auch in starker Verd. und in der Siedehitze nur das wasserfreie normale Sulfit (Seubert und Elten, Z. anorg. Ch. **4,** 44).

Bleisulfat.

Plumbosulfat $PbSO_4$.

Bildung. Konz. reine H_2SO_4 greift reines Blei von 220° an mit zunehmender T. stärker an; bei 260° wird es momentan unter heftigem Aufschäumen gel., wobei die T. spontan auf 275° steigt. Cu-haltiges Pb wird selbst bei 310° nur langsam aufgel.; Sb, noch mehr Bi machen das Pb viel weniger widerstandsfähig. Bei 50° wächst die Angreifbarkeit rasch mit der Konz. der Säure (Lunge und Schmid, Z. angew. Ch. **1892,** 663).

Eigenschaften. 1 L. H_2O löst bei 18° 0,046 g $PbSO_4$ (Kohlrausch und Rose, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1893,** 275). — In rein wässeriger Lsg. ist $PbSO_4$ zu 5% hydrolysirt (Dolezalek, Z. f. Elektroch. **6,** 537).

Reines, gefälltes $PbSO_4$ braucht zur Lsg. bei gew. T. etwa 10 Thle. einer Ammoniumacetatlsg., die 56 g in 100 ccm enthält, bei 100° 10 Thle. einer 35 vol.-%igen Lsg. (Long, Am. **22,** 217).

Durch HCl-Gas wird $PbSO_4$ unter Freiwerden von H_2SO_4 partiell zerlegt (Colson, C. r. **124,** 81).

Bleidisulfat.

Plumbisulfat $Pb(SO_4)_2$.

Darstellung. Plumbisulfat wird, gemengt mit $PbSO_4$, erhalten bei der Elektrolyse von H_2SO_4 (SG. 1,7—1,8) zwischen Bleielektroden bei 2—6 Amp. pro qdm und einer 30° nicht übersteigenden T.

Eigenschaften. Undeutlich krystallin. Pulver, weiss mit grünlichgelbem Stich, wlösl. in konz. oder rauch. H_2SO_4. Mit H_2O erfolgt Hydrolyse, um so leichter, je höher die T. Löst sich in konz. HCl mit gelber Farbe zu $PbCl_4$, die Lsg. bleibt mit Natriumacetat klar und scheidet beim Erw. PbO_2 aus. Essigsäure verwandelt in Plumbiacetat. Aus der alkal. Lsg. fällt beim Neutralisiren ein eisenhydroxydartiger Niederschlag.

Mit Bleipersulfat oder freier Ueberschwefelsäure entsteht $PbSO_4$, SO_3 und O:

$$Pb(SO_4)_2 + PbS_2O_8 = 2PbSO_4 + 2SO_3 + O_2;$$
$$Pb(SO_4)_2 + H_2S_2O_8 = PbSO_4 + H_2SO_4 + 2SO_3 + O_2.$$

Auf die Bildung von $Pb(SO_4)_2$ ist vermuthlich die Schädigung des Bleisammlers bei zu hoher Ladestromdichte zurückzuführen (Elbs, Z. f. Elektroch. **6,** 46; Elbs und Fischer, das. **7,** 343).

Kaliumplumbisulfat $K_2Pb(SO_4)_3 = Pb(SO_4)_2 . K_2SO_4$. Entsteht aus K_2SO_4 und in konz. H_2SO_4 gel. $Pb(SO_4)_2$, sowie bei der Elektrolyse von H_2SO_4 bei Gegenwart von K_2SO_4. — Rein gelbes, ganz undeutlich krystallin. Pulver, in konz. H_2SO_4 wesentlich schwieriger lösl. als $Pb(SO_4)_2$, ist sonst diesem ganz ähnlich.

Ammoniumplumbisulfat $(NH_4)_2Pb(SO_4)_3 = Pb(SO_4)_2 . (NH_4)_2SO_4$. Dem Vorigen ganz analog (l. c.).

Blei und Stickstoff.

Bleinitrid, Stickstoffblei N_6Pb. Bildet sich aus Pb-Salzen mit wässeriger HN_3 oder Nitriden (Curtius und Rissom, J. pr. [2] **58,** 261).

Bleihyponitrite. Normales Salz $Pb(NO)_2$. Sehr kleine, gelbe Kryst.; explodirt beim Erh. Basisches Salz $PbO . Pb(NO_2)_2$. (Formel nicht ganz sicher.) Weissgelb, amorph, verpufft beim Erh., zers. sich im Tageslicht schnell unter Braunfärbung. — Beide Salze sind unlösl. in H_2O, lösl. in verd. Säuren und werden aus dieser Lsg. durch NaOH oder NH_3 als basisches Salz gefällt (Kirschner, Z. anorg. Ch. **16,** 424).

Ueber Bleihyponitrit vergl. auch Divers (Proc. Ch. Soc. **1898/9,** Nr. **199,** 223).

Nitrohydroxylaminsaures Blei PbN_2O_3 (Angeli und Angelico, G. **30,** I, 593). Bildet sich aus dem Natriumsalz der Nitrohydroxylaminsäure und Bleinitrat; ist wenig stabil, zers. sich langsam schon bei gewöhnlicher T. (Angelico und Fanara, G. **31,** II, 15).

Bleinitrat.

$Pb(NO_3)_2$.

Bildung. HNO_3 von 1,37—1,42 SG. greift Pb in der Kälte nur wenig an, stärkere Säure etwas mehr, doch weniger als 96%ige H_2SO_4 (Lunge und Schmid, Z. angew. Ch. **1892,** 663).

Eigenschaften. $\frac{n}{2}$-Lsgn. lassen in 20 cm langer Schicht ein starkes kontinuirliches Spektrum bis $\lambda = 346$ durch, danach zeigen sie vollständige Absorption (Hartley, Proc. Ch. Soc. **18,** 67). — Bei höherer T. ist $Pb(NO_3)_2$ in CS_2 etwas lösl. (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6,** 255).

Pb fällt Pb aus neutraler $Pb(NO_3)_2$-Lsg., nicht aus der Lsg. des Acetats; die Flüss. färbt sich gelb (Bildung von Nitrit und basischem Nitrat). Die ausgeschiedenen Pb-Blättchen behalten ihren Metallglanz ungefähr 1 Monat, dann gehen auch sie in basisches Salz über (Senderens, Bl. [3] **11,** 424).

Basische Bleinitrate. Bei der Einwirkung von Pb auf $Pb(NO_3)_2$-Lsg. bilden sich schöne Krystalle, vermischt mit krystallin. Pulver; $(\mathbf{NO_4H\,.\,Pb})_4\,.\,\mathbf{H_2O}$. Lösl. in 15 Thln. heissen Wassers, kryst. beim Erkalten in wahrscheinlich monoklinen, an der Luft unveränderlichen Krystallen (Senderens, Bl. [3] **11,** 1165); vergl. auch Peters (Z. anorg. Ch. **11,** 116).

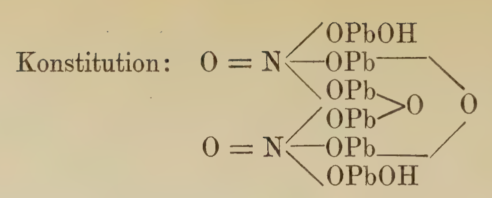
$\mathbf{Pb(NO_3)_2\,.\,PbO\,.\,H_2O}$ entsteht bei der Einwirkung von wenig Pb auf $Pb(NO_3)_2$-Lsg. (Peters l. c.); von Cuprihydroxyd auf Pb-Salze als graues, aus klinorhombischen Kryst. bestehendes Pulver (Mailhe, C. r. **134,** 233).

Athanasesco (Bl. [3] **13,** 175) erhielt statt der Verbindungen $(NO_3)_2Pb\,.\,2PbO\,.\,15H_2O$, $(NO_3)_2Pb\,.\,3PbO\,.\,H_2O$ und $(NO_3)_2Pb\,.\,4PbO$ beim Kochen von $Pb(NO_3)_2$-Lsg. mit NH_3 stets das basische Nitrat $\mathbf{PbOH\,.\,NO_3}$, dem er die Konstitutionsformeln $O = N\begin{cases} Pb-OH \\ O \end{cases}$ oder

$O = N\begin{cases} O \\ -O \\ OH \end{cases}$ (die beiden O >Pb) zuschreibt. Statt der von Berzelius und Calvert beschriebenen Verbindung $(NO_3)_2Pb\,.\,5PbO\,.\,H_2O$ erhielt er ein basisches Nitrat der Konstitution:

$$O = N\begin{cases} OPbOH \quad OH.PbO \\ -OH \qquad\qquad\quad HO- \\ OPb - O - PbO \end{cases}N = O.$$

Hexableinitrat $Pb_6O_{12}N_2H_2$ entsteht bei einjähriger Einwirkung von konz. NH_3 auf NO_3PbOH. Kleine, glänzende Kryst.; unlösl. in H_2O, wird durch H_2O nicht zers., wohl aber durch Erh. auf 200°. Bei 180° verliert es H_2O.



(Athanasesco, Bl. [3] **15,** 1078).

Einwirkung steigender Mengen von Pb auf $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ergibt eine Reihe von basischen Nitraten, Nitratnitriten und basischen Nitriten, deren erstes Glied $Pb(NO)_3)_2 . Pb(OH)_2$ ist, während die übrigen 27, zum Theil schon von Berzelius, Péligot, Bromeis, v. Lorenz dargestellten in der Mehrzahl wahrscheinlich als isomorphe Mischungen je zweier der Salze:

$Pb(NO_3)_2 . Pb(OH)_2$; $Pb(NO_3)_2 . 2Pb(OH)_2$; $Pb(NO_3)_2 . Pb(OH)_2 . PbO$; $Pb(NO_3)_2 . Pb(NO_2)_2 . 2Pb(OH)_2$; $Pb(NO_3)_2 . Pb(NO_2)_2 . 2Pb(OH)_2 . 2PbO$; $Pb(NO_2)_2 . Pb(OH)_2$; $Pb(NO_2)_2 . 2PbO$ und $Pb(NO_2)_2 . Pb(OH)_2 . 2PbO$

aufzufassen sind; bei grossem Pb-Ueberschuss bilden sich durch vollständige Reduktion des $Pb(NO_3)_2$ basische Nitrite. Die Färbung dieser sämmtlich kryst. Produkte wird mit steigendem PbO-Gehalt dunkler, von Gelb bis Roth und Braun.

Bei der Einwirkung von Pb auf ein Gemisch von $Pb(NO_3)_2$- und KNO_2-Lsg. entsteht kein Bleikaliumdoppelsalz, sondern

$$2Pb(NO_3)_2 . Pb(NO_2)_2 . 4Pb(OH)_2 . 2PbO;$$

Einwirkung von KNO_2 auf $Pb(NO_3)_2$-Lsg. ergibt

$$Pb(NO_3)_2 . Pb(NO_2)_2 . 2Pb(OH)_2 . 2H_2O \text{ und}$$
$$3Pb(NO_3)_2 . 4Pb(NO_2)_2 . 7Pb(OH)_2 . 5H_2O$$

(Peters l. c.).

Bleiimidosulfonate. $(HOPb)_3N(SO_3)_2$. Prismatisch. $HO(HOPb)_4N(SO_3)_2$. Beide unlösl.; ferner existirt ein sehr llösl., unbeständiges saures Salz. Doppelsalze konnten nicht erhalten werden. Konstitution des zweiten Salzes wahrscheinlich $HON\langle^{(SO_3PbOH)_2}_{(PbOH)_2}$ (Divers und Haga, Ch. N. **66,** 290).

Blei und Phosphor.

Bleiphosphate.

Bleiorthophosphat $Pb_3(PO_4)_2$. Ist unlösl. in Lsgn. von $Pb(NO_3)_2$, wird von kaltem H_2O nicht, von heissem sehr langsam hydrolysirt. Löst sich in NH_3, noch leichter in KOH (Caven und Hill, Ch. Soc. Ind. **16,** 29).

Sekundäres Plumbiphosphat. (Die Bezeichnung Bleitetraphosphat kann zu Verwechslung mit $Pb_3P_4O_{13}$ Anlass geben.) $Pb(HPO_4)_2$. Aus Bleitetraacetat und H_3PO_4 (Hutchinson und Pollard, Ch. N. **73,** 103; Soc. **69,** 212).

Bleihexametaphosphat $Pb_3P_6O_{18}$. Wird durch langsames Hinzufügen von Natriumhexametaphosphatlsg. zu überschüss. Pb-Acetatlsg. als voluminöser Niederschlag erhalten; nach dem Trocknen weisses Pulver; schmilzt zu farblosem Glase (Lüdert, Z. anorg. Ch. **5**, 15).

Bleitriphosphatnatriumpyrophosphat $Pb_5P_6O_{20} . Na_4P_2O_7 + 10H_2O$ (?). Natriumtriphosphatlsg. wird mit $Pb(NO_3)_2$ bis zu entstehendem Niederschlag versetzt und dieser mit etwas Triphosphat gel. Kleine, undeutlich kryst. Warzen, schwach gelblich; schmilzt zu durchsichtigem Glase (Stange, Z. anorg. Ch. **12**, 445).

Bleisalz der Tetraphosphorsäure, Bleitetraphosphat. $Pb_3P_4O_{13}$ (Schwarz, Z. anorg. Ch. **9**, 249).

Bleithiohypophosphat $Pb_2P_2S_6$; aus Pb, rothem P und S; orangegelbes, krystallin., stark optisch aktives, gegen H_2O beständiges Pulver (Friedel, C. r. **119**, 260).

Bleithiopyrophosphat $Pb_2P_2S_7$. Rothes Krystallpulver, an feuchter Luft und gegen kalte HNO_3 ziemlich beständig, wird durch heisse HNO_3 leicht zers. (Ferrand, C. r. **122**, 886).

Blei und Arsen.

Bleiorthoarsenit $Pb_3As_2O_6$. Entsteht aus metaarsenigsaurem Na und neutr. $Pb(NO_3)_2$ nach:

$$3Pb(NO_3)_2 + Na_2As_2O_4 + 2H_2O = Pb_3As_2O_6 + 2NaNO_3 + 4HNO_3;$$

schweres, weisses Pulver, enthält etwa 7 % H_2O (Reichard, B. **31**, 2163).

Bleipyroarsenit $Pb_2As_2O_5$. Aus neutralem Bleiacetat und Kaliumarsenit als weisser Niederschlag; Reinigung durch Lösen in $CH_3.COOH$ und Fällen mit NH_3 (Reichard, B. **27**, 1019).

Blei und Antimon.

Bleimetaantimoniat $PbSb_2O_6 + 9H_2O$; weisser Niederschlag (Senderens, Bl. [3] **21**, 47).

Bleisulfantimonite.

$PbSb_2S_4$ (Zinckenit) entsteht nach: $3PbCl_2 + 4Sb_2S_3 = 3PbSb_2S_4 + 2SbCl_3$. Stahlgraue, strahlige, feinfaserige Masse, SG. 5,320. Aus den Komponenten erhaltenes $PbSb_2S_4$ zeigt das SG. 5,280.

$Pb_2Sb_2S_5$ (Jamesonit); nach beiden Methoden erhalten, SG. 5,832 und 5,750. Strich und Pulver schwarzgrau.

$Pb_3Sb_2S_6$ (Boulangerit); stahlgraue, ziemlich harte, fein krystallin. Masse mit oberflächlichem mattem Glanz. Pulver und Strich grauschwarz, SG. 5,871 und 5,860 (Sommerlad, Z. anorg. Ch. **18**, 420). Als kastanienbrauner, voluminöser, amorpher Niederschlag aus Pb-Salz-

Lsg. und verd. (1 Mol. in 10 L.) Lsg. von K_3SbS_3. Mit konzentrirterer K_3SbS_3-Lsg. entsteht **$KPbSbS_3$** (kastanienbraun) (Pouget, C. r. **129,** 103).

$Pb_4Sb_2S_7$ (Menghinit); **$Pb_5Sb_2S_8$** (Geokronit) und **$Pb_6Sb_2S_9$** (Kilbrickenit), aus den Komponenten.

$Pb_3Sb_4S_9$ (Domingit); dunkelstahlgrau. SG. 5,632 und 5,605.

$Pb_5Sb_8S_{17}$ (Plagionit); bleigrau. SG. 5,500 und 5,447 (Sommerlad, Z. anorg. Ch. **18,** 420).

Blei und Kohlenstoff.

Basisches Bleikarbonat.

$2PbCO_3 . Pb(OH)_2$.

Ueber die elektrolytische Gewinnung von Bleiweiss vergl. Williams (Elektroch. Zeitschr. **3,** 74) und Zucker (Ph. Z. **44,** 22).

Blei und Calcium.

Calciumplumbat, Calciumorthoplumbat Ca_2PbO_4. Dissociationstension:

T.	880	940	950	1020	1060	1070	1100	1110°
Druck	47	112	117	350	557	570	1040	1040 mm Hg

(Le Chatelier, C. r. **117,** 109).

$Ca_2PbO_4 + 4H_2O$. Mikr., farblose, durchsichtige Kryst.; entsteht aus Ca_2PbO_4 und wenig H_2O (Kassner, A. P. **232,** 375).

Calciumdiplumbat $CaH_2Pb_2O_6$. Entsteht aus dem Vorigen beim Erh. unter Druck neben $3Ca(OH)_2$ und hinterbleibt beim Ausziehen mit verd. Essigsäure als gelbes Pulver; wird durch kalte HNO_3 nur langsam angegriffen und in graubraunes **$CaH_2Pb_3O_8$**, das Ca-Salz einer Tribleisäure, übergeführt.

Konstitution wahrscheinlich

```
           OH
          /
        /Pb—O\
      /  |     \
    O    O      Ca
      \  |     /
        \Pb—O/
          \
           OH
```

(Kassner, A. P. **232,** 375).

Calciumtetraplumbat $Ca_2H_2Pb_4O_{11}$ entsteht aus Calciumdiplumbat, CaH_2PbO_6 (gelblichgrün), durch H_2O-Verlust bei ca. 310°; ist gelblich gefärbt, gibt bei 400° 1 Mol. H_2O ab; wahrscheinlich findet hierbei Bildung eines komplexen Mol. $(Ca_2Pb_4O_{10})_x$ statt (Kassner, A. P. **233,** 501).

Calciummetaplumbat $CaPbO_3 + 4H_2O$ entsteht beim Erh. des Orthoplumbats auf 240—250° in einem mit Asbest lose verschlossenen Röhrchen: $Ca_2PbO_4 + 4H_2O = CaPbO_3 + Ca(OH)_2 + 3H_2O$. Bei höherer T. wird Orthoplumbat rückgebildet (Kassner, A. P. **233**, 501). Ferner aus feingepulvertem, mit H_2O angerührtem Orthoplumbat mit Na_2O_2. Weisses, mikrokrystallin. Pulver; entwickelt mit HCl Cl, mit H_2SO_4 O, scheidet beim Kochen mit verd. $CH_3.COOH$, H_2SO_4 oder HNO_3 alles Pb als PbO_2 ab (Grützner und Höhnel, A. P. **233**, 512).

Verliert beim Erh. bis 300° ¾ seines H_2O. Im reinen Luftstrom auf 250° erh., liefert es eine höhere, vermuthlich an Kalk gebundene Oxydationsstufe des Pb, $\mathbf{Pb_2O_5}$, die oberhalb 300° zerstört wird und noch nicht rein dargestellt werden konnte. Pb_2O_5 bes. die Eigenschaften einer Säure, heisst Bleisuperoxyd oder Bleipentoxyd, seine Salze Perplumbate (Kassner, A. P. **237**, 409).

Ueber die technische Anwendung von Plumbaten vergl. Kassner, D. Ch. Z. **8**, 306; Ch. Z. **17**, 1242).

Blei und Zink.

Zinkmetaplumbat $ZnPbO_3 + 2H_2O$. Aus Calciummetaplumbat mit schwach überschüss. Zinkacetatlsg. Rothbraunes, krystallin. Pulver (Höhnel, A. P. **234**, 397).

Orthobleiplumbat.

Pb_3O_4.

Ueber die Dissociation vergl. Le Chatelier (Bl. [3] **17**, 791).

Bleilegirungen.

Blei-Antimon. Vergl. Stead (Ch. Soc. Ind. **16**, 200).

Blei-Wismuth. Eutektische Legirung enth. 45% Pb, 55% Bi. S. 127°.

Blei-Zinn. Eutektische Legirung enth. 37,5% Pb, 62,5% Sn. S. 182° (Charpy, C. r. **126**, 1569).

Ueber die Vorgänge beim Umschmelzen von Pb-Sn-Legirungen vergl. Wiesengrund (P. A. [2] **52**, 777).

Blei-Wismuth-Zinn. Eutektische Legirung enth. 32% Pb, 16% Sn, 52% Bi. S. 96° (Charpy, l. c.).

Blei-Natrium. Vergl. Kurnakow und Kusnezow (Ж. **31**, 927; Ch. C. **1900**, I, 584).

Blei-Zink. Ueber die Löslichkeit von Pb in Zn vergl. Spring und Romanoff (Z. anorg. Ch. **13**, 29).

Stritar.

Thallium.

i. AG. 204,1; d. AG. 202,6.

Vorkommen. Im Markasit bis zu 0,311 und 0,532 % (Antipow, Ж. **28**, 384).

Gewinnung durch Elektrolyse der ges. Lsg. des neutralen Sulfats (Foerster, Z. anorg. Ch. **15**, 71).

Eigenschaften. Härte 1,2 (Mohs) (Rydberg, O. **33**, 353). — Volumänderung beim S. 3,1%, oder $k_\lambda = 0{,}0027$ ccm pro g (Toepler, P. A. [2] **53**, 343). — Schmelzwärme pro 1 g 5,12 cal., berechnet aus der durch Au, Ag, Pt hervorgebrachten S.-Erniedrigung (Heycock und Neville, Ch. N. **68**, 304).

Die Spektrallinien des Tl behalten dieselbe Lage, ob nun das Tl in der Flamme oder durch den elektrischen Bogen vergast wird (Stas, Ch. N. **73**, 224).

AG. d. 203,62 (Lepierre, C. r. **116**, 580; Bl. [3] **11**, 423). — Atommagnetismus $k = -0{,}093 \cdot 10^{-6}$ (St. Meyer, M. **20**, 369).

D. bei hoher T. (1732—1748°) 14,77, entsprechend Tl_2 (Bilz, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1895**, 35).

Ionisirungswärme +1,0 Cal. (für 1 Valenz) (Ostwald, O. **11**, 501).

Thallium und Sauerstoff.

Thalliumsuboxyd. Tl als Anode in KNO_3- oder K_2SO_4-Lsg. überzieht sich bei der Elektrolyse mit einer schwarzen Haut, die aus Suboxyd bestehen könnte. In der Flüss. entsteht nach und nach ein brauner Niederschlag, wahrscheinlich Thalliumhydroxyd (Lorenz, Z. anorg. Ch. **12**, 436).

Thalliumhydroxyd $Tl(OH)_3$. Thallisalze zers. sich mit H_2O leicht unter Abscheidung eines braunen Niederschlags von $Tl(OH)_3$ nach: $Tl_2(SO_4)_3 + 6H_2O = 2Tl(OH)_3 + 3H_2SO_4$ (Marshall, Proc. R. Soc. Edinb. **22**, 596).

Thallium und Chlor.

Thalliumchlorid.

$TlCl_3$.

Wasserfrei erhältlich aus seiner Verbindung mit Aethyläther, $TlCl_3 \cdot (C_2H_5)_2O$. S. 25°. Llösl. in organischen Lösungsmitteln (Meyer,

Z. anorg. Ch. **24**, 321). — Konnte von Cushman (Am. **26**, 505) ebensowenig erhalten werden, wie die gleichfalls von Meyer angegebene Aetherverbindung.

$TlCl_3$ setzt sich in stark mit HNO_3 vers. Lsg. höchstens zu $^2/_3$ mit $AgNO_3$ um. Da die Bildung eines Doppelsalzes $AgTlCl_4$ unwahrscheinlich ist — ein solches wäre wahrscheinlich unlösl. — muss man annehmen, dass $TlCl_3$ in das zweiwerthige Kation TlCl und zwei einwerthige Ionen Cl dissociirt ist; dafür spricht auch die Isomorphie mit RbJ_3 und CsJ_3 (Meyer l. c.). Vergl. indessen Cushman (l. c.).

Thalliumtrichloridmonohydrat $TlCl_3 . H_2O$. Bildet sich beim Entwässern des Tetrahydrats bei 55° oder im Exsiccator bei gew. T.; ferner bei langsamem Eindampfen von nicht zu konz. wäss. Lsgn. im Exsiccator. Grosse Tafeln (Meyer). — Auf diesem Wege rein nicht darstellbar, da beim Entwässern des Tetrahydrats Cl mit entweicht (Cushman). Thomas (l. c.) konnte es überhaupt nicht erhalten.

Thalliumtrichloridtetrahydrat $TlCl_3 . 4H_2O$. Entsteht beim Einleiten von Cl in eine Suspension von TlCl in H_2O und Eindampfen bei 60° bis zur Syrupdicke. Weisse, hygroskopische Prismen. S. 45°. Erstarr. 33° (Meyer l. c.). — Schöne, orthorhombische, luftbeständige, nicht hygroskopische Kryst. (Cushman). Vergl. auch Thomas (C. r. **134**, 545).

Thalliumchloridchlorwasserstoffsäure $TlCl_3 . HCl . 3H_2O$. Wird erhalten beim Konz. der salzsauren Lsg. von $TlCl_3$ unter fortwährendem Einleiten von Cl und schliesslichem Verdunsten über H_2SO_4 und KOH im Vakuum. Sehr hygroskopische, feine Nädelchen, an trockener Luft sehr beständig. — Analog der Goldchloridchlorwasserstoffsäure (Meyer). — Konstitutionsformel (O als vierwerthig angenommen):

$$HCl : Cl . H_2O . Tl(Cl : OH_2)_2$$

(Cushman).

Thalliumchloriddoppelsalze. Allgemeine Formel $TlCl_3 . 3MeCl$ und $TlCl_3 . 2MeCl$ (Meyer).

$TlCl_3 . 2KCl . 2H_2O$. Entsteht bei der Neutr. von $TlCl_3 . HCl$ mit KOH und Verdunsten der Lsg. Glänzende, monokline Tafeln.

Doppelsalze mit RbCl. $TlCl_3 . 3RbCl . H_2O$ (Godeffroy gibt irrthümlich $2H_2O$ an); **$TlCl_3 . 2RbCl . H_2O$** (Pratt, Z. anorg. Ch. **9**, 19).

Doppelsalze mit CsCl. $TlCl_3 . 3CsCl . H_2O$ (nicht $2H_2O$, Godeffroy); **$TlCl_3 . 2CsCl$; $TlCl_3 . 2CsCl . H_2O$; $2TlCl_3 . 3CsCl$** (Pratt l. c.).

$TlCl_3 . 3NH_4Cl$. Aus $TlCl_3$, in kalter konz. HCl gel., und überschüss. konz. NH_4Cl-Lsg. Zers. sich beim Aufbewahren (Meyer).

$TlCl_3 . 3NaCl . 12H_2O$. Undeutliche Kryst. (Pratt l. c.).

$TlCl_3 . 3LiCl . 8H_2O$. Undeutliche Kryst. (Pratt).

Thallithallochlorid $TlCl_3 . 3TlCl$. Wird am sichersten durch Sättigen einer nicht zu verd., mit etwas HNO_3 vers. Lsg. von $TlCl_3$ mit TlCl in der Siedehitze erhalten. Zitronengelbe Blättchen. — Die übrigen in der Literatur beschriebenen Thallithallochloride sind Gemische von $TlCl_3$ und TlCl mit dem Grenzwerth $TlCl_3 . 3TlCl$ (Meyer).

Thallium und Brom.

Thalliumdibromid $TlBr_2$ bildet sich aus TlCl und Br bei Gegenwart von Lösungsmitteln, die, wie CS_2, mit Halogenen in Reaktion zu treten vermögen. Die Umwandlung ist bei Anwendung genügender Brommengen vollständig (Thomas, C. r. **132**, 1487). — Formel Tl_2Br_4. Entsteht aus dem folgenden im Vakuum oder beim Erw. (Thomas, C. r. **134**, 545).

Thallibromidmonohydrat $TlBr_3 . H_2O$. Zur Darstellung verdunstet man TlBr mit Br-Wasser im Vakuum und gibt bei beginnender Kryst. Br zu. Llösl. in H_2O, Alk. und Aether, sehr zersetzlich (Meyer, Z. anorg. Ch. **24**, 321).

Thallibromidtetrahydrat $TlBr_3 . 4H_2O$. Aus TlBr, in H_2O suspendirt, und Br. Grosse, prismatische Nadeln. Geht leicht in Tl_2Br_4 über (Thomas l. c.).

Doppelsalze. Allgemeine Formel $TlBr_3$. MeBr (Meyer).

Tl_2Br_6 . 3KBr . 3H_2O (Rammelsberg). Meyer konnte dieses Salz nicht erhalten und vermuthet, dass eine Verwechslung mit $TlBr_3 . KBr . 2H_2O$ vorlag.

Von **Doppelsalzen mit CsBr** existiren **2$TlBr_3$. 3CsBr** und **$TlBr_3$. CsBr**, mit **RbBr**: **$TlBr_3$. 3RbBr . H_2O** und **$TlBr_3$. RbBr . H_2O** (Pratt, Z. anorg. Ch. **9**, 19).

Thallithallobromid $TlBr_3$. TlBr ist unter den in der Literatur beschriebenen Thallithallobromiden das einzige chemische Individuum; entsteht nach Willm's Methode (A. ch. [4] **5**, 5) nicht, dagegen beim Erh. von $TlBr_3 . H_2O$ (Meyer). Mit dieser Verbindung scheint das von Thomas (C. r. **132**, 1487) aus TlCl und Br bei Gegenwart von CS_2 erhaltene Thalliumdibromid $TlBr_2$ (s. oben) identisch zu sein.

Thalliumchlorbromide.

Bekannt sind sowohl **Thalli-** als **Thallithallosalze mit gemischtem Halogen.** Die letzteren existiren in 2 Typen: **a) Typus $TlCl_3$. 3TlCl.** 1. $TlCl_3$. 2TlBr . TlCl. 2. $TlBr_3$. 2TlCl . TlBr. 3. $TlBr_3$. 3TlCl. **b) Typus Tl . $TlBr_4$** (bei Thomas, C. r. **132**, 80: Tl_2X_4). 1. 2(Tl . $TlCl_4$) (Tl . $TlBr_4$). 2. 2(Tl . $TlBr_4$) (Tl . $TlCl_4$). — Die Mischungen zeigen mit zunehmendem Br-Gehalt dunklere Färbung, während die Lsgn. farblos sind. Beim Auskryst. treten prachtvolle Oberflächenfarben auf, wie bei einigen Pt-Verbindungen (Werner, Z. anorg. Ch. **12**, 46; **21**, 277; Meyer, Z. anorg. Ch. **24**, 321).

Im Folgenden sind die Verbindungen ohne Rücksicht auf diese Klassifikation nach steigenden Atomzahlen geordnet.

TlClBr. Entsteht beim Ueberleiten von Br-Dämpfen über TlCl in der Kälte und mit überschüss. Br bei 100—120° im Rohr. Zers. sich mit H_2O zu Chlorobromiden vom Typus Tl_2X_3 (Thomas, C. r. **132**, 1487).

$TlClBr_2$ ($+ 4H_2O$?). Aus einem Brei von TlCl und H_2O mit überschüss. Br; kryst.; zersetzt sich im Vakuum sowie beim Erw. unter Bildung von $Tl_3Cl_2Br_4$ (Thomas, C. r. **134,** 545).

$TlCl_2Br + 4H_2O$. Aus TlBr und Cl; analog dem Vorigen (Thomas l. c.).

Tl_2ClBr_3. Existenz zweifelhaft (Thomas, C. r. **133,** 735).

$Tl_3Cl_2Br_4$. Aus TlCl mit überschüss. Br und Eindampfen der Lsg. im Vakuum über H_2SO_4. Intermediär entsteht $TlClBr_2$. Orthorhombische, schwefelgelbe Prismen, zers. sich mit kaltem H_2O langsam, mit heissem schnell. Bei 150° tritt Verfärbung ein, S. 165° unter leichter Zers. Weitere Einwirkung von Br führt zu Verbindungen Tl_2X_6 (Thomas, C. r. **131,** 892; **132,** 1487).

$Tl_4Cl_2Br_4$. Existenz zweifelhaft (Thomas, C. r. **133,** 735).

$Tl_4Cl_3Br_2$. Aus TlCl in wäss. Lsg. mit Br und frakt. Kryst. (Thomas, C. r. **131,** 1208).

$Tl_4Cl_3Br_3$. Aus TlBr, in heissem H_2O suspendirt, mit $TlCl_3$-Lsg.; orangefarbige, hexagonale Platten. Ein Produkt von gleicher Zusammensetzung entsteht aus TlCl und $TlBr_3$; dunkelblutrothe, hexagonale Kryst. (Cushman). — Aus TlCl, Br und H_2O erhielt Thomas je nach den Versuchsbedingungen Nadeln oder Blättchen, auch beide Formen gemischt; anfangs hielt er sie für identisch (C. r. **133,** 735), später (C. r. **134,** 545) erkannte er die Nadeln für $Tl_4Cl_4Br_2$.

$Tl_4Cl_4Br_2$. Aus Br und feuchtem TlCl; orangefarbige, hexagonale Platten (Cushman, Am. **24,** 222; Thomas, C. r. **134,** 545).

Ueber Additionsprodukte von Thalliumhalogeniden mit Halogenwasserstoffen vergl. Thomas (C. r. **134,** 545).

Thallium und Jod.

Thalliumjodür TlJ gibt ähnliche Doppelsalze wie PbJ_2 nicht (Mosnier, A. ch. [7] **12,** 374).

Thalliumjodid TlJ_3 ist isomorph mit RbJ_3 und CsJ_3; da für diese eine Formel $MeX . X_2$ angenommen werden muss, so ist dies auch für TlJ_3 wahrscheinlich (Wells und Penfield, Z. anorg. Ch. **6,** 312).

Thalliumjodiddoppelsalze. Allgemeine Formel $TlJ_3 . MeJ$ (Meyer, Z. anorg. Ch. **24,** 321).

$Tl_2J_6 . 3KJ . 3H_2O$ (Rammelsberg). Von Meyer nicht erhalten. War vielleicht $TlJ_3 . KJ$.

$TlJ_3 . CsJ$ (Pratt, Z. anorg. Ch. **9,** 19).

$TlJ_3 . RbJ$ (Pratt l. c.).

Thallium und Schwefel.

Thalliumsulfür Tl_2S. Tl wird aus den sauren Lsgn. seiner Salze durch H_2S nicht gefällt, wohl aber bei Gegenwart von As, Sb oder Sn (Loczka, Ch. C. **1898,** I, 657). Durch Erh. mit farblosem Schwefelammonium im Rohr auf 150—200° wird Tl_2S in zwei Formen kryst.

erhalten: lange, schwarze Nadeln mit blauem Reflex und dünne, sechsseitige Blättchen (Stanek, Z. anorg. Ch. **17,** 117).

Thallosulfit Tl_2SO_3 (II, 2, 608). Statt Seubert und Elsen ist Seubert und Elten zu lesen.

Thallosulfate.

Tl_2SO_4. Die Kryst. des normalen Thallosulfats scheint durch Gegenwart von wenig H_2SO_4 begünstigt zu werden; die Krystalle sind alsdann grösser und spitziger. Grössere Mengen von H_2SO_4 wirken nachtheilig. — Reines Tl_2SO_4 verflüchtigt sich bei allmählich gesteigerter T. unzers.; Gegenwart von H_2SO_4 begünstigt die Bildung von $Tl_2(SO_4)_3$ bereits beim S.; bei weiterem Erh. wird Tl_2SO_4 rückgebildet (Stortenbeker, R. **21,** 87).

Thalliumaluminiumalaun. 1000 Thle. H_2O lösen bei 25° 75 Thle. des wasserfreien, 117,8 Thle. des wasserhaltigen Salzes. S. 91° (Locke, Am. **26,** 166).

Thalliumvanadiumalaun. 1000 Thle. H_2O lösen bei 25° 256 Thle. des wasserfreien, 433,1 Thle. des wasserhaltigen Salzes. S. 48° (Locke l. c.).

Thalliumchromalaun. 1000 Thle. H_2O lösen bei 25° 104,8 Thle. des wasserfreien, 163,8 Thle. des wasserhaltigen Salzes. S. 92° (Locke l. c.).

Thalliumeisenalaun. 1000 Thle. H_2O lösen bei 25° 361,5 Thle. des wasserfreien, 646 Thle. des wasserhaltigen Salzes. S. 37° (Locke l. c.).

$Tl_2SO_4 . TlHSO_4$. Ges. Tl_2SO_4-Lsg., auf je 1 Mol. Tl_2SO_4 10 Mol. H_2SO_4 enthaltend, wird auf die Hälfte ihres Vol. eingedampft; beim Stehen scheidet sich dann das Salz in permutterglänzenden, hexagonalen Tafeln aus (Stortenbeker l. c.).

$TlHSO_4$ bildet sich bei noch stärkerer Konz. der angesäuerten Tl_2SO_4-Lsg. in zwei verschiedenen Krystallformen: 1. Vierseitige, durchsichtige, stark glänzende monokline, etwas hygroskopische Platten, S. 115—120°; werden in Berührung mit H_2O undurchsichtig. 2. Prismatische Nadeln des rhombischen Systems (l. c.).

Thallisulfat.

Eigentliche Thallialaune, d. h. Alaune, in denen Tl die Stelle des dreiwerthigen Metalls einnimmt, sind nicht bekannt. Dagegen existiren **Thallicäsiumsulfate** mit 3 und 1½ Mol. H_2O.

$CsTl(SO_4)_2 . 3H_2O$ bildet sich beim Vermischen von $Tl_2(SO_4)_3$- und $CsSO_4$-Lsg.; die (rhombischen) Kryst. zeigen Hemiomorphie.

$CsTl(SO_4)_2 . 1\frac{1}{2} H_2O$. Aus der Mutterlauge des Vorigen. Dünne, rhombische, durchsichtige Platten; hygroskopisch (Breinig. Locke, Am. **27,** 280).

Thalliumpersulfat. Entsteht nach einstündiger Elektrolyse eines Gemisches aus 2 Thln. H_2SO_4 (1,70) und 1 Thl. ges. Thalliumsulfatlsg. mit Strom von 0,45 Amp. und 14 Volt bei einer Anodenoberfläche von 1,57 qcm an der Anode als weisse, in H_2O sehr llösl. Krystallmasse; sehr zersetzlich, konnte nicht analysirt werden, zeigt aber die Reaktionen der Persulfate (Foster und Smith, Am. Soc. **21,** 934).

Thallium und Stickstoff.

Thallonitrid.

N_3Tl.

N_3Tl wird aus $TlSO_4$-Lsg. und konz., wenig freie N_3H enthaltender N_3K-Lsg. als feiner, kryst. Niederschlag erhalten, ist stark doppeltbrechend, sehr wlösl. in kaltem, llösl. in heissem H_2O, nicht explosiv. S. (korr.) 334°, in CO_2-Atm. Färbt sich an der Luft oberflächlich braun, wird beim Erh. in N leicht reduzirt, im H-Strom unter Bildung von N und NH_3 (Dennis, Doan und Gill, Am. Soc. **18,** 970). Durchsichtige, gelbliche, glänzende, quadratische Blätter, treppenförmig über einander gelagert; tetragonal; unlösl. in absol. Alkoh. und Aether. 100 Thle. H_2O lösen bei 16° 0,3 Thle. (Curtius und Rissom, J. pr. [2] **58,** 261). — Zur Krystallographie vergl. Rosenbusch (J. pr. [2] **58,** 261; Z. f. Kryst. **33,** 99).

Thallothallinitrid $TlN_3 . TlN_9$. Erhalten durch Aufl. von Thallihydroxyd in N_3H und Stehenlassen im Exsiccator unter Eiskühlung. Glänzende, gelbe, wahrscheinlich trikline Nadeln; zeigt schwache Doppeltbrechung. Heisses H_2O fällt Thallihydroxyd als braunen Niederschlag, im Filtrat lässt sich mit KJ TlJ abscheiden, der Körper kann also nur eine Doppelverbindung von TlN_3 mit TlN_9 sein. — Explodirt sehr leicht beim Erw., durch Schlag und schwaches Reiben (Dennis, Doan und Gill, Am. Soc. **18,** 970).

Thallonitrat $TlNO_3$. Umwandlungspunkt von rhomboëdrisch in rhombisch: 144°; wird durch Vermischen mit steigenden Mengen KNO_3 auf 133° erniedrigt (van Eyk, O. **30,** 430). — $\frac{n}{4}$-Lsgn. von $TlNO_3$ lassen ein starkes kontinuirliches Spektrum bis $\lambda = 340$ durch, danach zeigen sie vollständige Absorption (Hartley, Proc. Ch. Soc. **18,** 67).

Thallosilbernitrat $TlAgN_2O_6$ eignet sich wegen seines niedrigen S. 75° und grossen SG. = 5 zu Mineraltrennungen (Retgers, Jahrb. f. Mineral. **1893,** I, 90).

Thallinitrat. Formel $Tl(NO_3)_3 . 3H_2O$ (Strecker, A. **135,** 207; Meyer, Z. anorg. Ch. **24,** 321).

Thallothallinitrat $2TlNO_3 . Tl(NO_3)_3$ entsteht beim Aufl. von $TlNO_3$ in HNO_3 vom SG. 1,5 und Erh. — Durchsichtige, prismatische Kryst.; S. 150°. An trockener Luft beständig, schwärzt es sich bei Einwirkung von Feuchtigkeit (Metzger, Wells und Beardsley, Am. **26,** 275).

Thallikaliumnitrat $Tl(NO_3)_3 . 2KNO_3 . H_2O$. Bei 70° getrocknetes Tl_2O_3 wird in HNO_3 (SG. 1,4) unter schwachem Erw. gel. und für jedes Mol. 4 Mol. KNO_3 zugefügt. Beim Verdunsten über H_2SO_4 und KOH kryst. es in grossen, klaren Kryst. (Meyer l. c.).

Thallium und Arsen.

Thalloorthoarsenit Tl_3AsO_3. Entsteht beim Kochen von Tl_2SO_4 mit K_3AsO_3 und tropfenweisen Zusatz von KOH. Gelbrothe Nädelchen, wlösl. in H_2O und Alkoh., llösl. in verd. Säuren (Stavenhagen, J. pr. [2] **51,** 1).

Thallium und Kohlenstoff.

Primäres Thallokarbonat $TlHCO_3$. Wandelt sich leicht in $TlHCO_3 . (Tl_2O . 2CO_2 . H_2O)$ um (Giorgis, R. A. L. [5] **3,** II, 104).

Ferrocyanthallium $Tl_4Fe(CN)_6 + 2H_2O$ scheidet sich aus dem Gemisch heisser konz. Lsgn. von Tl_2SO_4 und $K_4Fe(CN)_6$ beim Erkalten aus. Sehr kleine, stark glänzende Körner, sehr wlösl. in kaltem, leichter in heissem H_2O; verliert sein Krystallwasser im Luftbade bei 100° vollständig. Das so getrocknete Salz liefert beim Erh. unter Luftabschluss u. a. Tl und C_2N_2 (Fischer und Benzian, Ch. Z. **26,** 49). — Die von Crookes (Ch. N. **3,** 303) gemachten Angaben konnten von den genannten Autoren nicht bestätigt werden.

$K_3TlFe(CN)_6 . K_4Fe(CN)_6 + 6H_2O$; gelbe Tafeln (Fischer und Benzian, l. c.).

Ferricyanthallium kann durch Oxydation der Ferroverbindung mit Br nicht erhalten werden.

$K_2TlFe(CN)_6$ entsteht aus Ferricyankalium mit Tl_2SO_4; rothe Nadeln; bei überschüss. $K_3Fe(CN)_6$ bildet sich stets

$3K_2TlFe(CN)_6 . 4K_3Fe(CN)_6$; granatrothe, prismatische Säulen; beständigstes der erhaltenen Ferricyanide.

$Tl_5KFe_2(CN)_{12}$ wird aus heisser wäss. Lsg. von $Tl_2HPO_4 + H_2O$ mit $K_3Fe(CN)_6$ erhalten; Trithalliumphosphat ergibt Gemische der Verbindungen **$K_2Tl_4Fe(CN)_{12}$** und **$K_3Tl_3Fe_2(CN)_{12}$** von veränderlicher Zusammensetzung.

Chromicyanthallium $Tl_3Cr(CN)_6$ entsteht beim Kochen von basischem Chromicyanblei mit zur vollständigen Umsetzung ungenügenden Mengen Tl_2SO_4; dicke, wasserfreie Tafeln.

$K_2TlCr(CN)_6$ bildet sich beim Schütteln von konz. heisser Chromicyankaliumlsg. mit TlCN und Konz. im Vakuum; hellgelbe Kryst.

Kobalticyanthallium $Tl_3Co(CN)_6$. Zur Darstellung wird Kobaltcyansilber mit weniger als der berechneten Menge HCl zers., die Kobaltcyanwasserstoffsäure aus Alk. umkryst., ihre wäss. Lsg. mit Tl(OH) genau neutralisirt und im Vakuum konz. Identisch mit Fronsmüller's $Tl_6Co_2(CN)_{12}$ (Hauptwerk II, 2, 618).

$K_3Tl_3Co(CN)_{12}$ bildet sich aus konz. heissen Lsgn. von Kobaltcyanthallium und $TlHPO_4$; gelbweisse, rhombische Täfelchen (Fischer und Benzian l. c.).

Thalloplatincyanür $Tl_2Pt(CN)_4$. Durch Neutralisiren von Cyanplatinosäure (Schafarik) mit Tl(OH). Farblose, irregulär gewachsene trikline oder monokline Platten, stark doppeltbrechend (Dennis, Doan und Gill, Am. Soc. **18**, 970).

Thallium und Molybdän.

Thalliumfluoroxyhypomolybdat $MoOFl_3 . 2 TlFl$. Eine Lsg. von MoO_3 in HFl wird durch den Strom zweier Bunsenelemente reduzirt und dann TlFl bis zur Entfärbung zugefügt. Dunkelgrüne Kryst. mit Glas- bis Diamantglanz.

Thalliumfluoroxymolybdat $MoO_2Fl_2 . 2TlFl$. Aus Molybdänsäure und Thalliumoxyd, in verd. HFl gel. — Enthält kein Krystallwasser.

Thalliumfluoroxymolybdat $MoO_2Fl_2 . TlFl$. Aus $MoO_2Fl_2 . 2 TlFl$, in konz. HFl gel., beim Stehen im Pb-Exsiccator über H_2SO_4. Gelbliche, glänzende Kryst. (Mauro, R. A. L. [5] **2**, II, 382).

Ueber die Krystallformen der Thalliumfluoroxymolybdate vergl. Scacchi (R. A. L. [5] **2**, II, 401; Z. f. Kryst. **25**, 388).

Thalliumlegirungen.

Ueber **Legirungen** des Tl mit Sn, K, Na und Cd vergl. Kurnakow und Puschin (Ж. **33**, 565; Ch. C. **1902**, I, 172; Z, anorg. Ch. **30**, 86).

Stritar.

Kupfer.

i. AG. 63,6; d. AG. 63,1.

Zur Geschichte vergl. Hering (Berg.-Hüttenm. Z. **1896, 71**, 87, 103). Ueber sein Vorkommen in der Pflanzenwelt: Frankforter (Ch. N. **79,** 44).

Gewinnung auf elektrolytischem Wege: vergl. hierüber Danneel (Z. f. Elektroch. **8,** 137) und Egli (Z. anorg. Ch. **30,** 18; Ch. C. **1902,** I, 896).

Handelskupfer enthält As_4O_6 und Sb_2O_3 (Schlagdenhauffen, C. r. **125,** 573). — Ueber oxydulhaltiges Cu vergl. Heyn (Ch. C. **1901,** I, 1354).

Eigenschaften. Härte 3,0 (Mohs) (Rydberg, O. **33,** 353); vergl. auch Auerbach (A. P. [4] **3,** 108). — SG. $^{20}_{4}$ des dest. Cu ungepresst 8,93258, gepresst 8,93764 (Kahlbaum, Roth und Siedler, Z. anorg. Ch. **29,** 177). — S. 1095° (Holman, Lawrence und Barr, P. Mg. [5] **42,** 37). Erstarrungspunkt 1081°, gemessen mit Pt-Widerstandsthermometer (Heycock und Neville, Ch. N. **71,** 33). — Im elektr. Ofen flüchtig (Moissan, A. ch. [7] **9,** 133.

Spez. Wärme zwischen 15 und 100° 0,09232 (Tilden, Proc. R. Soc. **66,** 244); bei + 100° bis + 18° 0,094; + 18° bis — 79° 0,0883; — 79° bis — 186° 0,0716; die entsprechende Atomwärme 6,0, 5,6 und 4,5 (Behn, P. A. [2] **66,** 237); zwischen 110 und 115°, bezogen auf H_2O von 15° bei 1,2 ‰ Sn- und 1,2 ‰ Au-Gehalt: 0,093392; bei 0,05 ‰ Sn-Gehalt, andere Metalle in Spuren: 0,093045 (Bartoli und Stracciati, G. **25,** I, 389). — Reines, dest. Cu: ungepresst 0,09272, gepresst 0,09266 (Kahlbaum, Roth und Siedler l. c.).

Cu gibt, in der Knallgasflamme erh., Linien und wenig hervortretende Banden (Hartley, Ch. N. **67,** 279). Ueber das Spektrum des Cu vergl. auch Eder und Valenta (Denkschr. Akad. Wien. Math.-naturw. Kl. **63,** 189). — Brechungsexponent in den Salzlsgn. für die A-Linie 2,63 (van Aubel, O. **30,** 565). Spezifische Absorption für X-Strahlen, bestimmt aus dem Verhalten seiner Salze, 32,9 (Hébert und Reynaud, C. r. **132,** 408).

Magnetisirungszahl (kompakt) $k.10^6 = -0,66$. Atommagnetismus $k.10^6 = 0,0044$ (St. Meyer, P. A. [2] **68,** 324).

Elektrochem. Aequivalent 0,00032915 bis 0,00032925 g pro Ampèresekunde (Richards, Collins und Heimrod, O. **32**, 321). Ionisirungswärme (Cupriionen) — 17,5, für 1 Valenz — 8,8 Cal. (Ostwald, O. **11**, 501). Dissociationswärme $Cu_2 = 2\,Cu - 144$ Cal. (Vaubel, J. pr. [2] **55**, 542).

AG. Vergl. Hinrichs (Ch. N. **68**, 171; Z. anorg. Ch. **5**, 293).

Kolloidales Cu entsteht bei der Reduktion von Cu-Lsgn. ($CuCl_2$) durch eine mit Ammoniumcitrat vers. und mit NH_3 neutr. Lsg. von $SnCl_2$: weisse Trübung, die schnell gelb, roth und endlich schwarz wird. Lösl. in H_2O mit schwarzrother Farbe, oxydirt sich in dieser Lsg. schnell an der Luft. Enthält kolloidale Zinnsäure, von der es sich nicht befreien lässt (Lottermoser, J. pr. [2] **59**, 489).

Das „schwarze Cu" (Ullmann, Ch. Z. **20**, 808) ist wahrscheinlich eine Legirung von Cu mit H (Foerster und Seidel, Z. anorg. Ch. **14**, 106).

Chemisches Verhalten. Cu wird von Gelatinelsg. mit violetter Farbe aufgel. (Lidow, Ж. **31**, 571). — Das Hauptprodukt der langsamen Veränderung von Cu in der Erde und an der Luft ist Atacamit, $3\,CuO \cdot CuCl_2 \cdot 4\,H_2O$ (Berthelot, C. r. **118**, 768).

Durch Reduktion von CuO bei 175° mit H erhaltenes fein vertheiltes Cu fängt mit einem Tropfen Br Feuer. Verminderung der Porosität durch Hämmern zerstört diese Eigenschaft (Colson, C. r. **128**, 1458).

Ueber die Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Cu + Na vergl. Burch und Dodgson (Ch. N. **69**, 225).

Kupferverbindungen. Aus seinen Salzen wird Cu durch Mg nur unvollkommen (zu 50—70 %) gefällt (Bryant, Ch. N. **76**, 30). — Die Fällung von metall. Cu aus den Lsgn. seiner Salze durch Ferrosalzlsgn. ist eine umkehrbare Reaktion, deren Richtung durch die relative Konz. der Kationen bedingt wird (Biddle, Am. **26**, 377).

Ueber das Gleichgewicht zwischen Cupro- und Cupriion vergl. Abel (Z. anorg. Ch. **26**, 361).

Die *Cuproverbindungen* sind in organischen Lösungsmitteln im Allgemeinen monomolekular. Die Tendenz sich zu polymerisiren ist am grössten beim Cyanür, am kleinsten beim Bromür. Gegenseitige Bindung der Metallatome findet wahrscheinlich nicht statt (Werner, Z. anorg. Ch. **15**, 1).

Alle Cupro- und Cuprocupriverbindungen, sowie reduzirtes Cu lösen sich in ($NaNO_2 + H_2SO_4$) mit intensiv purpurvioletter Farbe auf unter Entwickelung von wenig NO. Die Reaktion eignet sich zum Nachweis von Nitriten (Sabatier, C. r. **122**, 1417).

Ueber Oxydationswirkungen der *Cuprisalze* vergl. Schaer (A. P. **239**, 610).

Ueber „prinzipielle basische Salze" vergl. Sabatier (C. r. **125**, 101).

Kupfer und Wasserstoff.

Cuprohydrid. Kupferwasserstoff Cu_2H_2. Vergl. Mylius und Fromm (B. **27**, 630).

Cuprihydrid CuH_2. Der bei der Zers. von Cuprohydrid durch unterphosphorige Säure entstehende „Kupferschwamm", sowie das durch Reduktion von feingepulvertem CuO in einer H-Atmosphäre erhaltene Produkt entwickeln, mit einem Ueberschuss von unterphosphoriger Säure zusammengebracht, H und sind als Cuprihydrid CuH_2 aufzufassen. — Rothbraune, schwammige Masse, wird bei 100° gar nicht oder nur theilweise zers., wirkt stark reduzirend (Bartlett und Merrill, Am. **17**, 185).

Kupfer und Sauerstoff.

Kupferoxydul.

Cuprooxyd Cu_2O.

Bildung. Ueber die Umwandlung von Cu in Cu_2O durch Luft und NaCl-Lsg. vergl. Berthelot (A. ch. [7] **22**, 457).

Ueber die Bildung von Cu_2O bei der Elektrolyse von $CuSO_4$-Lsgn. vergl. Majorana (R. A. L. **1895**, I, 371) und Foerster und Seidel (Z. anorg. Ch. **14**, 106).

Chemisches Verhalten. Cu_2O lässt sich nach Grünhut (Ch. Z. **18**, 447) auch durch wiederholtes Glühen nicht vollständig in CuO verwandeln. Dagegen Nihoul (Ch. Z. **18**, 881). Vergl. auch Killing (Z. angew. Ch. **1894**, 431).

Cu_2O reagirt mit $^n/_2$ $AgNO_3$-Lsg. nach: $6AgNO_3 + 3Cu_2O + 3H_2O = 6Ag + 2Cu(NO_3)_2 + 3CuO . Cu(NO_3)_2 . 3H_2O$. Graugrünlicher, pulveriger Niederschlag, unlösl. in H_2O (Sabatier, C. r. **124**, 363).

Kupferhydroxydul.

Cuprohydroxyd $Cu_2(OH)_2$.

Entsteht bei der Elektrolyse von KCl-Lsg. mit Cu als Anode beim Umrühren als gelbrother Niederschlag (Lorenz, Z. anorg. Ch. **12**, 436).

Kupferoxyd.

Cuprioxyd CuO.

Ueber die Occlusion von N und O durch aus $Cu(NO_3)_2$ dargestelltes CuO vergl. Richards (Am. **20**, 701).

Bei hoher T. (Knallgasflamme) gibt CuO ein schönes Bandenspektrum mit zwei, dem Metall zukommenden Linien (Hartley, Ch. N. **67**, 279).

Bei 2500° (im elektr. Ofen) wird CuO vollständig zers. und gibt metallisches Cu neben einer kryst. Verb. von CaO und CuO (Moissan, C. r. **115**, 1034; A. ch. [7] **4**, 136).

Ueber die Einwirkung von H_2O_2 auf ammoniakal. Cuprisalzlsgn. vergl. Vitali (Ann. Chim. Farm. **21**, 73).

Kupferhydroxyde.

Kupferorthohydrat. Cuprihydroxyd $Cu(OH)_2$ entsteht bei der Elektrolyse von KNO_3-Lsg. mit Cu als Anode als blauer Niederschlag (Lorenz, Z. anorg. Ch. **12,** 436).

Das krystallin. Hydrat hat von Anfang an die Formel $CuO \cdot H_2O$ und ist gegen Salzlsgn., Alkalien, sowie beim Erw. auf 100° durchaus beständig (van Bemmelen, Z. anorg. Ch. **5,** 466).

Die Existenz eines Hydrates $\mathbf{CuO + 2H_2O}$ (Spring und Lucion, Z. anorg. Ch. **2,** 195) ist nach van Bemmelen (A. neerland. **30,** 1) nicht bewiesen.

$Cu(OH)_2$ verbindet sich in der Siedehitze mit allen Sulfaten ($NiSO_4$ ausgenommen) zu basischen Sulfaten $3CuO \cdot \overset{II}{Me}O \cdot SO_3$ (Recoura, C. r. **132,** 1414). Vergl. hierüber Sabatier (C. r. **132,** 1538) und André (C. r. **132,** 1563).

Kupfersäure.

Cu_2O_3.

Kaliumsalz wurde nach Krüger's Angaben von Mawrow (Z. anorg. Ch. **23,** 233) nicht erhalten.

Kupferhyperoxydhydrat.

$CuO_2 \cdot H_2O$.

Entsteht in Lsgn. von Cu-Salzen durch Alkali bei Gegenwart von Br als brauner bis schwarzer Niederschlag: $Cu(OH)_2 + KOBr = KBr + CuO_2 + H_2O$. — Die Reaktion eignet sich zum Nachweis geringer Mengen von Cu-Verbindungen (Vitali, Boll. Chim. Farm. **38,** 665).

Kupfer und Chlor.

Kupferchlorür.

Cuprochlorid CuCl oder Cu_2Cl_2.

Bildung. Ueber die Einwirkung von HCl auf Cu vergl. Engel (C. r. **121,** 528).

Eigenschaften. Ueber die Zers. durch H_2O vergl. Haywood (Journ. of Phys. Chem. **1,** 411).

CuCl . HCl. Aus HCl und kalter, ges. Cu_2Cl_2-Lsg. in HCl entstehen perlgraue, in H_2O lösl. Nadeln. Die wäss. Lsg. gibt mit NaOH einen rein gelben, allmählich grün werdenden Niederschlag. — Beweist die 8-Werthigkeit des Cu (Neumann, M. **15,** 492).

$\mathbf{Cu_2Cl_2 \cdot 4NH_4Cl}$ entsteht beim Abkühlen der vermischten salzsauren Lsgn. von Cu_2Cl_2 und NH_4Cl bei Gegenwart von Cu-Draht; farblose Prismen; oxydirt sich leicht an der Luft.

$\mathbf{3Cu_2Cl_2 \cdot 4NH_4Cl}$. Glänzende, farblose Dodekaëder, ziemlich beständig (Wells und Hurlburt, Z. anorg. Ch. **10,** 157).

$CuCl . NH_4Cl . 4(NH_4)_2S_2O_3$ entsteht beim Verdunsten der (farblosen) Lsg. von gefälltem, gut ausgewaschenem Kupferchlorür in $(NH_4)_2S_2O_3$-Lsg. in grossen, wasserklaren Kryst. — Zeigt alle Reaktionen des einwerthigen Cu und der Thiosulfate; lösl. in NH_3 mit tiefblauer Farbe (Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25,** 103).

Dikarbonylkupferchlorür, wahrscheinlich $Cu_2Cl_2 . 2CO . 4H_2O$, bildet sich aus Cu_2Cl_2 und CO bei Gegenwart von H_2O oder HCl; auf trockenes Cu_2Cl_2 wirkt CO nicht ein. — Gibt sowohl in trockenem Zustande, als bei Gegenwart von H_2O nur sehr langsam CO ab, solange der Druck 130 mm übersteigt, sehr schnell dagegen bei geringerem Drucke. Wenn HCl zugegen ist, findet schon unterhalb 31,0° beträchtliche CO-Abspaltung statt.

In Pyridin gel. Cu_2Cl_2 absorbirt CO in einem etwa $2Cu_2Cl . 3CO$ entsprechenden, indessen mit der Konz. stark schwankenden Verhältnisse. Beim Erh. der Pyridinlsg. scheidet sich Cu ab, wahrscheinlich nach:

$$Cu_2Cl_2 + CO = 2Cu + COCl_2;\ COCl_2 + H_2O = CO_2 + 2HCl$$

(Jones, Am. **22,** 287).

Kupferchlorid.

Cuprichlorid $CuCl_2$.

Das wasserfreie $CuCl_2$ entsteht aus dem grünen wasserhaltigen durch Erh. im trockenen HCl-Strom auf 150° (Lösungswärme des erhaltenen Produktes ca. 11 Cal.) und bei andauerndem (1 Monat) Erw. auf 60°, entgegen den Angaben von Lescoeur (Sabatier, Bl. [3] **13,** 598).

Ueber Reaktionen des $CuCl_2$ in Acetonlsg. vergl. Eidmann (Ch. C. **1899,** II, 1014).

MG. in Urethan entspricht der Formel Cu_2Cl_4 (Castoro, G. **28,** II, 317).

$CuCl_2 . 2H_2O$. Aus wäss. Lsg. kryst. stets dieses Hydrat; über P_2O_5 im Vakuum geht es in $CuCl_2$ über (Sabatier, Bl. [3] **11,** 546). Vergl. dagegen Lescoeur (Bl. [3] **11,** 853). (S. auch oben.)

Ueber die Löslichkeit in organ. Solventien vergl. Oechsner de Coninck (C. r. **131,** 58).

$CuCl_2 . 3CuO . 4H_2O$. Aus $CuCl_2$-Lsg. mit HgO. Amorphes, blaues Pulver (Mailhe, C. r. **132,** 1273). — Hauptprodukt der Veränderung von Cu in der Erde oder an der Luft (Berthelot, C. r. **118,** 768).

$Cu_7Cl_3O_{11}H_{11}$ $= HO . Cu . Cl + CuCl_2 . 5Cu(OH)_2$ bildet sich aus frisch gefälltem $Cu(OH)_2$ und NaCl-Lsg. unter Einleiten von CO_2. Hellgrüngraues, amorphes, in H_2O unlösl. Pulver. Spaltet beim Kochen mit H_2O allmählich HCl ab; bei 240° verliert es H_2O unter Bildung von **$Cu_7Cl_3O_5$** (Kühling, B. **34,** 2849).

Kupferchloriddoppelsalze können als Salze von Chlorokupfersäuren aufgefasst werden. — Aus 18 g $CuCl_2$, in 45 ccm H_2O gel., erhielt Neumann (M. **15,** 489) beim Einleiten von Cl und HCl glänzend rothe, nach kurzer Zeit grün werdende Krystallnadeln der Formel **H_3CuCl_5**, während Engel $HCuCl_3$, Sabatier H_2CuCl_4 erhalten hat. Die Säure sowie ihre Salze leiten sich von achtwerthigem Cu ab.

Kaliumkupferchlorid $CuKCl_3$. Aus 2 g KCl, 8 g $CuCl_2$ und 130 ccm HCl (SG. 1,19) bei mehrtägiger Einwirkung in schönen, granatrothen Krystallnadeln. Das analoge Na-Salz bildet sich unter diesen Bedingungen nicht (Gröger, Z. anorg. Ch. **19,** 328).

Basisches Zinkkupferchlorid $ZnCl_2 . 3CuO . 4H_2O$, blaues, mikrokrystallin. Pulver, entsteht aus $Cu_4O_3(OH)_2$ mit $ZnCl_2$-Lsg. bei gewöhnlicher T. allmählich, rascher in der Siedehitze.

Basisches Kadmiumkupferchlorid $CdCl_2 . 2CuO . 6H_2O$ entsteht, namentlich in der Hitze, bei der Einwirkung von Tetracuprihydrat, $Cu_4O_3(OH)_2$, auf eine $CdCl_2$-Lsg. Grau, krystallinisch (A. Mailhe, C. r. **133,** 226—228; Ch. C. **1901,** II, 575).

Kupferchlorat $Cu(ClO_3)_2 + 6H_2O$. Schmilzt bei 65° im Krystallwasser zu einer blauen, syrupösen Flüss., zers. sich bei 100°, sehr lebhaft bei 110—120°; aus der dunkelblauen Flüss. scheidet sich **basisches Kupferchlorat** $Cu(ClO_3)_2 + 3Cu(OH)_2$ aus. Schöne, grüne Tafeln, SG. 3,55; unlösl. in H_2O, lösl. in sehr verd. Säuren und in der konz. Lsg. des normalen Chlorats. Schwärzt sich beim Calciniren, im Rückstande bleiben CuO mit Cu_2Cl_2 oder Kupferoxychlorid verunreinigt (Bourgeois, Bl. [3] **19,** 949).

Kupfer und Brom.

Kupferbromür.

Cuprobromid CuBr oder Cu_2Br_2.

$Cu_2Br_2 . 4NH_4Br$; lange farblose Prismen; $Cu_2Br_2 . 2NH_4Br . H_2O$; glänzende, farblose Rhomboëder. Darstellung wie die der Chloride (Wells und Hurlburt, Z. anorg. Ch. **10,** 157).

$CuBr . NH_4Br . 4(NH_4)_2S_2O_3$. Analog der Cl-Verbindung (s. d.).

Kupferbromid.

Cupribromid $CuBr_2$.

Verd. Lsgn. sind blassblau, konzentrirte smaragdgrün bis rothbraun. Aus der ges. Lsg. scheidet sich $CuBr_2$, bei Winterkälte $CuBr_2 . 4H_2O$ ab. Lösungswärme des wasserfreien Bromids + 7,9 Cal., des Hydrats — 1,5 Cal., Hydratationswärme (mit festem H_2O) + 3,7 Cal. Die Kryst. sowohl des $CuBr_2$ wie des Hydrats zerfliessen an der Luft; das Anhydrid löst sich in absol. Alkoh. zu einer dunklen, rothgelben Flüss., ähnlich einer J-Lsg. (Sabatier, C. r. **118,** 980).

Die tiefdunkelgrüne Lsg. in Aceton wird durch in Aceton gel. $HgCl_2$ sofort entfärbt, ohne dass ein Niederschlag auftritt (Naumann, B. **32,** 999). — Ueber die Einwirkung von $KMnO_4$ vergl. Baubigny und Rivals (C. r. **124,** 954).

Kupferbromidbromhydrat $CuBr_2 . HBr . 2H_2O$ (?). Beim Einleiten von HBr in ges. $CuBr_2$-Lsg. scheiden sich schwarze Krystalle des wasserfreien Salzes aus; ihre Löslichkeit nimmt anfangs ab, dann zu,

sobald die Flüss. purpurfarben und rauchend wird. Beim Erkalten scheidet sich das Bromhydrat, wahrscheinlich $CuBr_2 . HBr . 2 H_2O$, in schwarzschillernden, sehr unbeständigen Kryst. ab (Sabatier, C. r. **118,** 1260). Wird durch Hitze wenig verändert, durch viel H_2O unter Blaufärbung fast vollständig zers. — Empfindliche Reaktion auf Cu, noch Mengen $<$ 0,1 mg lassen sich auf diesem Wege nachweisen (Sabatier, Rev. intern. falsific. **7,** 101; Ch. C. **1894,** I, 657, ferner l. c.). Vergl. indessen die Prioritätsreklamation von Denigès (Bl. [3] **11,** 1024).

$CuBr_2 . KBr$ scheidet sich beim Erkalten eines äquimolekularen Gemisches der konz. Lsgn. von $CuBr_2$ und KBr in schönen, schwarzen undurchsichtigen, in dünner Schicht rothen, wasserfreien rhombischen Blättchen aus (Sabatier, C. r. **118,** 1260).

$CuBr_2 . 2 LiBr + 6 H_2O$ bildet sich beim Eindampfen der wäss. Lsgn. von $CuBr_2$ (1 Thl.) und LiBr (2 Thle.) auf dem Wasserbade. Schwarze Nadeln, äusserst hygroskopisch, zerfallen an der Luft unter H_2O-Aufnahme in ihre Komponenten (Kurnakow und Sementschenko, Ж. **30,** 701).

$ZnBr_2 . 3 CuO . 4 H_2O$, grünes, mikrokrystallin. Pulver, entsteht aus $Cu_4O_3(OH)_2$ mit $ZnBr_2$-Lsg. bei gewöhnlicher T. allmählich, rascher in der Siedehitze.

$ZnBr_2 . 3 CuO . 2 H_2O$ bildet sich beim Erh. von $ZnBr_2$-Lsg. mit schwarzem CuO (Mailhe, C. r. **133,** 226).

Basisches Kupferbromat. Aus dem neutralen Salz in ähnlicher Weise erhältlich wie das entsprechende Chlorat. Grünlichblaues Krystallpulver (Bourgeois, Bl. [3] **19,** 949).

Kupfer und Jod.

Kupferjodür.

Cuprojodid CuJ oder Cu_2J_2.

SG. bei 15° (trocken oder geschmolzen) 5,653, Mol.-Vol. 33,61; (frisch gefällt) 5,289 (Spring, R. **20,** 79). — 1 L. H_2O löst bei 18° 0,008 g (?) (Kohlrausch und Rose, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1893,** 275). — In CS_2 ist Cu_2J_2 absolut unlösl. (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6,** 255).

$Cu_2J_2 . 2 NH_4J$. Mit 1 Mol. H_2O von Saglier beschrieben (Wells und Hurlburt, Z. anorg. Ch. **10,** 157).

$CuJ . NH_4J . 4(NH_4)_2S_2O_3$. Analog der Cl-Verbindung (s. d.).

Kupfer und Fluor.

Kupferfluorid $CuFl_2$. Die Löslichkeit von CuO in H_2Fl_2 ist beinahe gleich der theoretischen und nimmt mit steigender Konzentration nur wenig zu; Alkalifluoride vermindern sie, woraus auf die Nichtexistenz von Doppelfluoriden zu schliessen ist (Jaeger, Z. anorg. Ch. **27,** 22).

$CuFl_2 . 2NH_4Fl . 2H_2O$. Zur Darstellung wird $Cu(OH)_2$ in NH_4Fl bis zur Sättigung eingetragen, dann wird langsam eingedampft und in der Kälte auskryst. gelassen. Schwach bläuliches, krystallin. Pulver (v. Helmolt, Z. anorg. Ch. **3**, 115).

Kupfer und Schwefel.

Kupfersulfür.

Cuprosulfid Cu_2S.

Bei der Einwirkung von konz. H_2SO_4 auf Cu bildet sich immer etwas Cu_2S, am meisten bei 100°, wobei auf 3,5 Thle. $CuSO_4$ 1 Thl. Cu_2S kommt: $5Cu + 4H_2SO_4 = Cu_2S + 3CuSO_4 + 4H_2O$. Bei höherer T. geht das primär gebildete Cu_2S in CuS, endlich in $CuSO_4$ über:

$$Cu_2S + 2H_2SO_4 = CuS + CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O;$$
$$CuS + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + S + SO_2 + 2H_2O.$$

Unter Umständen kann sich (bei Luftabschluss und 250°) das Oxysulfid **$CuO . 2Cu_2S$** als unlösl. schwarze Masse bilden (Baskerville, Am. Soc. **17**, 904).

Cu_2S wird beim Erh. im H-Strom erst bei ca. 800° langsam reduzirt, durch andauerndes Glühen mit S im H-Strome wieder in Sulfür zurückverwandelt. Glühen von CuS im H_2S-Strom liefert kein reines Cu_2S (Wegscheider, M. **14**, 315).

Kupfersulfid.

Cuprisulfid CuS.

Bildung. Aus salpetersaurer $CuSO_4$-Lsg. mit H_2S-Wasser unter Einhaltung bestimmter Bedingungen. Intermediär entstehen (Linder und Picton, Soc. **61**, 114) Verbindungen der Formel $nCuS . H_2S$, die unter H_2S-Abspaltung allmählich in $(CuS)_n$ übergehen (Coppock, Ch. N. **76**, 231).

Der in Cuprisalzlsgn. durch H_2S erzeugte Niederschlag besitzt, vom freien S abgesehen, eine zwischen den Formeln Cu_2S und CuS variirende Zusammensetzung (Brauner, Ch. N. **74**, 99). — Ueber die Darstellung von CuS auf elektrolyt. Wege vergl. Lorenz (Z. anorg. Ch. **12**, 442).

Eigenschaften. Amorphes CuS wird beim Erh. krystallin., ähnlich wie Ag_2S (Spring, O. **18**, 553). Im Rohr mit farblosem Schwefelammonium auf 150—200° erh., verwandelt es sich zum kleinsten Theile in violette, glänzende, sechsseitige Blättchen (Stanek, Z. anorg. Ch. **17**, 117). — In der Flamme des Bunsenbrenners wird CuS zu Cu reduzirt (Stickney, Am. **18**, 502), bei der T. des elektr. Ofens ebenfalls vollkommen entschwefelt (Mourlot, C. r. **124**, 768). Mit $AgNO_3$ reagirt CuS nach: $CuS + 2AgNO_3 = Ag_2S + Cu(NO_3)_2$, ist daher kein Gemenge von $Cu_2S + S$, sondern einheitlicher Natur (Rössing, Z. anorg. Ch. **25**, 407). — CuS ist in Alkalipolysulfiden nicht unbeträchtlich lösl.; es bildet sich hierbei sulfokupfersaures Na,

$Na_2Cu_2S_7$, das durch Säuren unter Abscheidung von Cu_2S_6 (s. d.) zers. wird (Rössing, Fr. **41,** 1).

Kupfertrisulfid Cu_2S_3 entsteht aus Cu_2S_6 durch geringe T.-Erhöhung. Amorphe, braune Masse, zers. sich bei höherer T. in CuS und S (Rössing, Z. anorg. Ch. **25,** 407).

Kupferpentasulfid Cu_2S_5 entsteht aus 1%iger $Cu(NO_3)_2$-Lsg. mit verd. Lsg. von Calciumpolysulfid als braunrother, bei gew. T. nur einige Tage beständiger Niederschlag; wird durch kalte HNO_3 unter S-Abscheidung und Bildung von $Cu(NO_3)_2$ rasch zers. (Bodroux, C. r. **130,** 1397).

Kupferhexasulfid Cu_2S_6 wird erhalten durch Zusammenschmelzen von wasserfreiem $CuSO_4$ mit der dreifachen Menge calcinirter Soda und ebensoviel S, Auslaugen bei Luftabschluss, Zers. mit verd. HCl; der mit kaltem H_2O gewaschene Niederschlag wird nach dem Trocknen mit CS_2 extrahirt.

Rothe Masse, lösl. in Alkalipolysulfiden, wird durch Monosulfide, in feuchtem Zustande schon durch die Sonnenwärme zers.; starkes NH_3 spaltet S ab unter Bildung von Cu_4S_5 (?), mit $AgNO_3$ entsteht Ag_2S neben S.

Cu_2S_6 dürfte als Anhydrid der in Form von Salzen bekannten Sulfokupfersäure $H_2Cu_2S_7$ aufzufassen sein, doch konnte es auf diesem Wege nicht erhalten werden. Konstitution wahrscheinlich

```
  /Cu — S — S\
S<            >S
  \Cu — S — S/
```

(Rössing, Z. anorg. Ch. **25,** 407).

Cuprothiosulfat.

$Cu_2H_4(S_2O_3)_3$.

Ch. und J. Bhaduri (Z. anorg. Ch. **17,** 1) geben an, ein Salz $Cu_2H_2(S_2O_3)_3$ (Hauer) nicht erhalten zu haben. Wahrscheinlich ist damit $Cu_2H_4(S_2O_3)_3$ gemeint (Druckfehler?).

Doppelsalze des $Cu_2S_2O_3$.

$Cu_2S_2O_3 . K_2S_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$. Gelb. Krystallin. (Rosenheim und Steinhäuser, B. **31,** 1876).

$Cu_2S_2O_3 . 2K_2S_2O_3 . 2H_2O$; gelbe Prismen.

$Cu_2S_2O_3 . 2K_2S_2O_3 . 4H_2O$; aus feinen Nadeln bestehende Körnchen. Aus der Lsg. von 10 g $CuSO_4$ und 15—20 g $K_2S_2O_3$ (200 ccm) erhält man nach vorgängiger intensiver Gelbfärbung das erste, aus diesem durch Umkryst. das zweite Salz; die Lsgn. beider sind identisch. NaOH gibt Cu_2O, $K_4Fe(CN)_6$ weisses Cuproferrocyanid (Muthmann und Stützel, B. **31,** 1732). Wassergehalt des erstgenannten Salzes $1\frac{1}{2}$ H_2O (Rosenheim und Steinhäuser l. c.).

$9Cu_2S_2O_3 . 5Na_2S_2O_3 . 8NaCl . 12H_2O$; weiss, krystallin., durch Fällen einer Lsg. des gelben Salzes in verd. HCl mit konz. HCl, sowie aus konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ mit gleich konz. Lsg. von $CuCl_2$ (Bhaduri l. c.).

$7Cu_2S_2O_3 . 5Na_2S_2O_3 + 16H_2O$. Aus $CuSO_4$ und $Na_2S_2O_3$ zwischen 20 und 34°. Gelbe Nadeln, zers. sich in der Mutterlauge unter schliesslicher Abscheidung von CuS, halten sich im Exsiccator unzers. (Bhaduri l. c.).

$4Cu_2S_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 + 9H_2O$ entsteht bei 50—60°; gelber, krystallin. Niederschlag von einigermaassen schwankender Zusammensetzung.

$Cu_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3 . 2\frac{1}{2}H_2O$; aus konz. $CuSO_4$- (oder besser Cu-Acetat-)Lsg. und $Na_2S_2O_3$-Lsg. (1 Mol. auf 2 Mol.) unter Zusatz von viel konz. Essigsäure; weisser oder schwach gelblicher Niederschlag.

Kessel's und Vortmann's **gelbes Salz** konnte wohl dargestellt werden, aber nicht nach den angegebenen Verhältnissen.

Durch NaOH zerfällt es in $Cu_2(OH)_2$ und CuS, ein Produkt sekundärer Reaktion zwischen $Cu_2(OH)_2$ und $Na_2S_2O_3$ (Bhaduri l. c.).

Die Natriumkupferthiosulfate sind als Mischkryst. isomorpher Verbindungen aufzufassen (Muthmann und Stützel, Rosenheim und Steinhäuser l. c.).

$Cu_2S_2O_3 . (NH_4)_2S_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$; gelbe Prismen.

$Cu_2S_2O_3 . 2(NH_4)_2S_2O_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$; weisse Nadeln.

$Cu_2S_2O_3 . 2BaS_2O_3 + 4H_2O$; weisser, krystallin. Nied. (Rosenheim und Steinhäuser l. c.).

Ueber Doppelverbindungen von $Cu_2S_2O_3$ mit Alkalithiosulfaten vergl. auch Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25**, 72.

Kaliumcuprithiosulfat $Cu(S . SO_3K)_2$; aus 80 g $K_2S_2O_3$ und 20 g $CuSO_4$ in 1000 ccm H_2O. Feine, farblose Nädelchen von gerader Auslöschung und schwacher Doppeltbrechung, llösl. in H_2O, an der Luft ziemlich beständig. Trübt sich nur schwach mit verd. NaOH, weshalb es vielleicht als Salz einer komplexen Säure $Cu(S . SO_3H)_2$ aufzufassen ist; konz. Lauge liefert CuO, $K_4Fe(CN)_6$ Cupriferrocyanid, H_2S in neutraler Lsg. kolloidales CuS (Muthmann und Stützel l. c.). Ist nach Rosenheim und Steinhäuser (l. c.) eine *Cupro*verbindung, $Cu_2S_2O_3 . 2K_2S_2O_3$.

Cuprosulfit.

Ueber basische Sulfite vergl. Seubert und Elten (Z. anorg. Ch. **4**, 44).

Doppelsalze. **$Cu_2SO_3 . K_2SO_3$** entsteht beim Einleiten von SO_2 in ein Gemisch von konz. $CuSO_4$-Lsg. und überschüss. K_2CO_3-Lsg. unter starker Kühlung als weissgelber Krystallbrei; ferner aus Cu-Salzen mit 10 oder mehr Mol. $KHSO_3$. — Luftbeständig, lösl. in H_2O unter Bildung von Cupricuprosulfit.

$Cu_2SO_3 . (NH_4)_2SO_3$. Aus 6 oder 8 Mol. $(NH_4)HSO_3$ und 1 Mol. frisch gefälltem Cu-Karbonat. — Weisses, grob krystallin. Salz, mit etwas Cupricuprosulfit verunreinigt.

$Cu_2SO_3 . 2(NH_4)_2SO_3 . 3H_2O$. Aus 15 Mol. $(NH_4)HSO_3$ und 1 Mol. Cu-Karbonat. — Gelbe, in H_2O sehr llösl. Nadeln. Zers. sich in Lsg. bei längerem Stehen, an der Luft unter NH_3-Abgabe.

$Cu_2SO_3 . 6(NH_4)_2SO_3 . 4H_2O$. Aus dem folgenden durch Behandlung mit Cupricuprosulfit in ammoniakal. Lsg. — Schwach gelbe, beim Trocknen dunkler werdende Nadeln. Sehr wenig beständig.

$Cu_2SO_3 . 7(NH_4)_2SO_3 . 4H_2O$ entsteht beim Kochen von

$CuSO_3 . Cu_2SO_3 . 2H_2O$ mit $(NH_4)_2SO_3$.

Sehr feine, weisse Nadeln; noch weniger beständig als das vorige Salz; gibt an der Luft erst NH_3, dann SO_2 ab. In H_2O llösl., die Lsg. zers. sich bald.

$5Cu_2SO_3 . 2Na_2SO_3 . 30H_2O$. Die aus ges. $NaHSO_3$-Lsg. (2 Mol.) und frisch gefälltem Cu-Karbonat (1 Mol.) erhaltene gelbe Lsg. scheidet bei Eiskühlung dieses Salz in gelben, mikrokrystallin. Nadeln ab. — Ausserordentlich unbeständig, geht sofort in das rothe Oxydoxydulsulfit über (Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25**, 72).

Cuprisulfit.

Doppelsalze. $4CuSO_3 . Cu_2SO_3 . K_2SO_3 . 16H_2O$. Aus Cu-Salzen mit 4, 6 oder 8 Mol. $KHSO_3$. — Gelb, krystallin.; sehr luftbeständig. H_2O verwandelt in Cupricuprosulfit.

$CuSO_3 . Cu_2SO_3 . (NH_4)_2SO_3 . 6^1/_2H_2O$. Aus mit etwas NH_3 vers. konz. $CuSO_4$-Lsg. mit SO_2-Gas. — Grünlichweisse, undeutliche Kryst.

$2CuSO_3 . Cu_2SO_3 . 2Na_2SO_3 . 6H_2O$. Aus 10—20 Mol. $NaHSO_3$ und 1 Mol. Cu-Karbonat. — Tiefgelb, schön krystallin.; im trockenen Zustande recht beständig; in H_2O fast unlösl., zers. sich beim Erw. mit H_2O unter Bildung von $CuSO_4 . Cu_2SO_3 . 2H_2O$.

$2CuSO_3 . Cu_2SO_3 . 2Na_2SO_3 . 8H_2O$. Aus frisch gefälltem Cu-Karbonat mit ges. $NaHSO_3$-Lsg. unter starker Eiskühlung. — Gelb; zers. sich mit H_2O und verwandelt sich beim Erw. in Cupricuprosulfit (Rosenheim und Steinhäuser l. c.).

Cuprosulfat Cu_2SO_4 bildet sich in wäss. Lsg. bei der Reduktion von $CuSO_4$ unter Einleiten von CO. Die farblose Flüss. bläut sich indessen beim Entweichen des CO im Vakuum unter Abscheidung von Cu. Aus ammoniakalischer Cu-Lsg. in gleicher Weise erhaltene Cuproammoniumsulfatlsg. (hier wirkt das CO reduzirend) scheint auch nach dem Entweichen des CO beständig zu sein (Joannis, C. r. **125**, 948). — Cu löst sich in $CuSO_4$-Lsg. von $^n/_{100}$-H_2SO_4-Gehalt bei gew. T., in Lsgn. von höherem H_2SO_4-Gehalt bei 100° nicht unmerklich auf unter Bildung von Cu_2SO_4. Die H_2SO_4 übt bei diesem Vorgange keine unmittelbare Wirkung aus, da Cu in n-H_2SO_4 von 100° vollständig unlösl. ist. Beim Erkalten heissges. Lsgn. scheidet sich unter geeigneten Bedingungen das gel. Cu in schönen Kryst. ab. — Cu_2SO_4 bildet sich ferner in beschränkter Menge bei der Elektrolyse von sauren $CuSO_4$-Lsgn.; hierbei stellt sich zunächst ein Gleichgewichtszustand zwischen Cupro- und Cupriionen her; sobald dieser überschritten wird, beginnt die Umwandlung von Cupro- in Cupriionen und freies Cu, das sich an der Kathode abscheidet. Die Menge der freien H_2SO_4 spielt dabei, wenn sie nicht allzu gering ist, keine erhebliche Rolle (Foerster und Seidel, Z. anorg. Ch. **14**, 106).

Cuprisulfat.

$CuSO_4$.

Bildung. Cu wird von schmelzendem $(NH_4)_2SO_4$ unter Entwickelung von etwas H und NH_3 sofort angegriffen; unterhalb 160° entweichen H_2O und $(NH_4)_2SO_3$; $CuSO_4$ und überschüss. $(NH_4)_2SO_4$ bleiben zurück (Hodgkinson und Bellairs, Ch. N. **71**, 280).

Eigenschaften. Ueberführungszahl des Kations 0,375 (Jahn, O. **37**, 673). Ueber die Ionisation von verd. wäss. Lsgn. beim Gefrierpunkt vergl. Whetham (Proc. R. Soc. **66**, 192).

$CuSO_4 + 5H_2O$. Grosse Krystalle dieses Hydrates erhält man nach einer Vorschrift von Hopkins (Am. **25**, 413). — Die blaue Farbe der Kryst. wird von Linebarger (Am. **14**, 604) auf eine Dissociation des $CuSO_4$ im Krystallwasser zurückgeführt. — Relativer Dampfdruck des H_2O beträgt bei + 12° 0,25 (Müller-Erzbach, O. **17**, 446).

Ueber Mischkrystalle mit $ZnSO_4$ vergl. Foote (Am. **26**, 418).

In verd. wäss. Lsg. wird $CuSO_4$ durch Mg zu Cu_2O und Cu reduzirt; die dabei auftretende H-Entwickelung beruht nicht auf der Bildung eines Mg-Cu-Paares (Clowes und Caven, Proc. Ch. Soc. **1896/7**, Nr. **184**, 221). Vergl. auch Divers (Proc. Ch. Soc. **1897/8**, Nr. **190**, 57). Ueber die Reduktion von $CuSO_4$-Lsgn. durch Cu siehe unter Cu_2SO_4, über die Einwirkung von Mg, Zn und Fe vergl. Caven (Proc. Ch. Soc. **15**, 232), über die Elektrolyse von $CuSO_4$-Lsgn. Foerster und Seidel (Z. anorg. Ch. **14**, 106).

Basische Sulfate.

$4CuO . SO_3$. Aus $Cu(OH)_2$ und $CuSO_4$-Lsg. sowohl in der Kälte als bei Siedehitze. Blassgrün (Recoura, C. r. **132**, 1414).

Doppelsalze.

$CuSO_4 . K_2SO_4$. Ueber das Leitvermögen in mässig verd. Lsgn. vergl. Gregor und Archibald (Elektrochem. Zeitschr. **7**, 16).

$CuSO_4 . Na_2SO_4$. Ueber die Löslichkeit von $CuSO_4$-Na_2SO_4-Gemischen in H_2O vergl. Massol und Maldès (C. r. **133**, 287).

Kupfermagnesiumsulfat $(CuMg)SO_4 . H_2O$ und

Kupferzinksulfat $(CuZn)SO_4 . H_2O$ entstehen durch Fällung der Sulfate mit konz. H_2SO_4 (Scott, Soc. **71**, 564).

Basische Zinkkupfersulfate. Einwirkung von Cuprihydroxyd auf $ZnSO_4$-Lsg. bei Siede-T. (Recoura, C. r. **132**, 1414) in verd. Lsg. (Mailhe, C. r. **134**, 42) liefert **$ZnSO_4 . 3CuO$**, das im letzteren Falle 5 Mol. H_2O enthält. In der Kälte bildet sich blassblaues **$7ZnSO_4 . 24CuO$** (Recoura l. c.); bei Anwendung von konzentrirteren Lsgn. erhält man **$2ZnSO_4 . 3CuO . 12H_2O$**, **$2CuSO_4 . 3ZnO . 12H_2O$** oder eine Reihe von isomorphen Mischungen dieser Salze. Weiters wurden erhalten:

$ZnSO_4 . 2CuO . 5H_2O$
$2ZnSO_4 . 3CuO . 12H_2O$
$ZnSO_4 . 3CuO . 5H_2O$
$2ZnSO_4 . 3CuO . 12H_2O$ (Mailhe l. c.).

Basische Kadmiumkupfersulfate entstehen in analoger Weise; so erhielt Recoura (l. c.):

$3CuO . CdSO_4$; blassblau.

$20CuO . 6CdSO_4$; lebhaft blau. — Bei 25—30° bildet sich

$2CdSO_4 . 3CuO . 12H_2O$; hexagonale Tafeln; beim Kochen fällt ein Salz mit 10 Mol. H_2O: aus hexagonalen Kryst. bestehendes Pulver (Mailhe l. c.). (Siehe auch bei $Cu(OH)_2$.)

Kupfer und Stickstoff.

Stickstoffkupfer. Cuprinitrid CuN_6. Aus $CuSO_4$ und NaN_3 und aus Cu mit N_3H. Tiefrothbrauner Niederschlag oder braune, drusenförmig angeordnete anisotrope Säulen mit ½ oder 1 Mol. Krystallwasser. Aeusserst explosiv (Curtius und Rissom, J. pr. [2] 58, 261).

Cuprammonium und seine Verbindungen.

$CuCl_2 . 4NH_3 . 2H_2O$ (Sabbatani, Ann. Chim. Farm. **26**, 337).

$Cu_2Br_2 . 2NH_3$ entsteht aus 10 g gefälltem Cu_2Br_2, in möglichst wenig wäss. NH_3 gel., mit ca. 25 ccm Essigsäure (H-Atmosphäre). Lange, flache Prismen, llösl. in NH_4OH und HNO_3, oxydiren sich an der Luft und in Berührung mit H_2O unter oberflächlicher Veränderung.

$Cu_2Br_2 . 6NH_3$ (?) wird erhalten beim Ueberleiten von trockenem NH_3 über trockenes, fein gepulvertes Cu_2Br_2 in eisgekühltem Kugelrohr. Schwarzes, unbeständiges Pulver (Richards und Merigold, Z. anorg. Ch. **17**, 245).

$3Cu(NH_3)_2Br_2 . 4NH_3$. Ein Gemisch von $CuBr_2$, Alkoh. und NH_3-Flüss., hinreichend, um alles Cu in Lsg. zu halten, wird bis zur Sättigung des NH_3 vorsichtig mit HBr versetzt; tief indigblaue, fast schwarze Kryst., fast unlösl. in Alkoh., werden durch H_2O zers. und verlieren in feuchtem Zustande NH_3; gehen beim Erw. in olivengraues $Cu(NH_3)_2Br_2$ über (Richards und Shaw, Am. **15**, 642).

$3Cu(NH_3)_2J_2 + 4NH_3$. Aus Cu-Acetat, in NH_3 gel., mit NH_4J, CH_3COOH und C_2H_5OH. Schwarze Kryst., ähnlich unregelmässigen, dreiseitigen Pyramiden; verlieren an der Luft NH_3 und J, es hinterbleibt Cu_2J_2 (Richards und Oenslager, Am. **17**, 297).

$CuJ_2 . 4NH_3 . H_2O$. Aus ammoniakalischer CuJ_2-Lsg. mit NH_4J oder NaJ (Pozzi-Escot, C. r. **130**, 90).

$CuJ_4 . 4NH_3$ (?). Man vers. CuJ_2-Lsg. mit so viel NH_3, als zur Lsg. des anfänglichen Niederschlages nöthig ist, erw. auf 40° und fügt NH_4J oder NaJ zu. Die Lsg. wird gelbgrün und scheidet rhombische, braunschwarze Tafeln, neben gleichfarbigen prismatischen Kryst., manchmal auch orangefarbenen, orthorhombischen Tafeln aus; nach 10—40 Min. findet man nur mehr kurze, dicke, gelblichgrüne Tafeln mit kupferfarbenem Metallreflex vor. Die Reaktion eignet sich zur mikrochemischen Erkennung des Cu (l. c.).

$CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O$. Löst sich in wenig H_2O klar, beim Verd. wird die Lsg. sofort trübe, wahrscheinlich nach:

$CuSO_4 . 4NH_3 . H_2O + H_2O = Cu(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4 + 2NH_3$.
Schliesslich entsteht

$$(CuO)_{10}SO_3 . 14H_2O = CuSO_4 . 5H_2O + 9Cu(OH)_2.$$

Beim Kochen der wäss. Lsg. erfolgt die Zersetzung nach: $CuSO_4 . 4NH_3 + H_2O = (NH_4)_2SO_4 + CuO + 2NH_3$; $(NH_4)_2SO_4 = 2NH_3 + H_2SO_4$; $CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$; $CuSO_4 + 3CuO + 3H_2O = (CuO)_4 . SO_3 . 3H_2O$ (Sabbatani, Ann. Chim. Farm. **26**, 337; Ch. C. **1898**, I, 923).

Bei niedriger T. bindet $CuSO_4$ mehr NH_3 als bei höherer. Das Verhältniss zwischen NH_3-Konz. und Vertheilungskoeffizient ist dasselbe bei 10, 20 und 30° (Dawson und Mac Crae, Proc. Ch. Soc. **17**, 178).

Cuprohyponitrit konnte von Divers (Proc. Ch. Soc. **1898/9**, Nr. 199, 223) nicht erhalten werden. Kirschner (Z. anorg. Ch. **16**, 424) erhielt aus $Na_2N_2O_2$ mit etwas weniger als der berechneten Menge $CuSO_4$ und Neutralisation mit NH_3 eine grüne, amorphe, in H_2O unlösl. Verbindung $\mathbf{Cu(NO)H_2O}$.

Cuprihyponitrit. Vergl. Divers (l. c.).

Cuprinitrit.

Cu-Salze geben mit Nitriten dunkelgrüne Färbung, die beim Ansäuern mit H_2SO_4 oder HNO_3, wobei N_2O_3 entwickelt wird, nicht verschwindet. HCl bewirkt Blaufärbung, ohne dass N_2O_3 entweicht; dies geschieht erst beim Erw., wobei die Färbung verschwindet (Przibylla, Z. anorg. Ch. **17**, 419).

Kupfer-Calcium-Kaliumnitrit $CuCaK_2 . 6NO_2$. Aus $CuCl_2$, $CaCl_2$, KCl und $NaNO_2$ in sehr konz. Lsg., Absaugen und Waschen mit 85 % Alk.; tiefgrünes, krystallin. Pulver.

Kupfer-Barium-Kaliumnitrit $CuBaK_2 . 6NO_2$; am leichtesten lösl.; Darstellung wie beim Ca-Salz. Aehnlich ist das **Kupfer-Barium-Ammoniumnitrit** $Cu . Ba(NH_4)_2 . 6NO_2$; zers. sich allmählich.

Kupfer-Strontium-Kaliumnitrit $CuSrK_2 . 6NO_2$. Ein zweites enthält weniger Sr. Analog sind die zwei **Kupfer-Strontium-Ammoniumnitrite** (Przibylla, Z. anorg. Ch. **15**, 419; vergl. auch **18**, 449).

Kupfer-Blei-Ammoniumnitrit $CuPb(NH_4)_2 . 6NO_2$. Aus $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, NH_4NO_3 und $NaNO_2$. Krystallinisch, schwarzblau.

Cuprinitrat.

$Cu(NO_3)_2$.

Cu verhält sich gegen schmelzendes NH_4NO_3 ähnlich wie gegen $(NH_4)_2SO_4$ (Hodgkinson und Bellairs, Ch. N. **71**, 280).

$Cu(NO_3)_2$ gibt Hydrate mit 9,6 und 3 Mol. H_2O. Kryohydratischer Punkt — 24°; Umwandlungspunkte — 20°, + 24,5° und 114,5° (Funk, B. **32**, 96; Z. anorg. Ch. **20**, 393).

Ueber die Leitfähigkeit von Lsgn. in flüss. NH_3 vergl. Franklin und Kraus (Am. **24**, 83).

Basisches Nitrat $Cu(NO_3)_2 . 3Cu(OH)_2$. Aus $Cu(NO_3)_2$ und Kupferkarbonat. Smaragdgrüne, durchsichtige Kryst. (Athanasesco, Bl. [3] **11,** 1112). Auch aus $Cu(NO_3)_2$-Lsg. mit Ag_2O (Sabatier, C. r. **125,** 179) und aus Cu_2O mit $AgNO_3$-Lsg. (siehe bei Cu_2O, S. 574).

Basisches Zinkkupfernitrat $Zn(NO_3)_2 . 3CuO . 3H_2O$ entsteht aus $Zn(NO_3)_2$-Lsg. mit Cuprihydroxyd. Grünes, aus hexagonalen Blättchen bestehendes Krystallpulver (Mailhe, C. r. **134,** 233).

Basisches Kadmiumkupfernitrat $Cd(NO_3)_2 . CuO . 5H_2O$ bildet sich analog dem Vorigen, am schnellsten bei Siede-T. Grünes Pulver, bestehend aus hexagonalen Blättchen (Mailhe l. c.).

Cuprihydroxamidosulfat $Cu(H_2NSO_4)_2$. Zerfällt nach: $2Cu(H_2NSO_4)_2 = Cu(H_2NSO_3)_2 + Cu(H_2NSO_5)_2$; $Cu(H_2NSO_5)_2 = N_2O + H_2O + H_2SO_4 + CuSO_4$. Diese Reaktionen treten ein, wenn Hydroxyamidosulfatlsg. mit $CuSO_4$ erh. wird (Divers und Haga, Proc. Ch. Soc. **16,** 147).

Cuprinitrosodisulfonat $NO(SO_3)_2Cu$ entsteht beim Einleiten von NO in eine Lsg. von $CuSO_4$ in konz. H_2SO_4: $3NO + CuSO_4 + 3H_2SO_4 = NO(SO_3)_2Cu + 2(NO_2 . HSO_3) + 2H_2O$ (Sabatier, **123,** 255).

Kupfer und Phosphor.

Kupferphosphide.

Cu_5P_2 entsteht aus H_3P und CuO sowie $Cu(OH_2) + H_2O$ unter beträchtlicher Wärmeentwickelung:

$$5PH_3 + 10CuO = 2P_2Cu_5 + H_3PO_4 + 6H_2O.$$

Aehnlich wirkt PH_3 auf basisches Cu-Karbonat:

$$5PH_3 + 5[CuCO_3 . Cu(OH)_2] = 2P_2Cu_5 + H_3PO_4 + 5CO_2 + 11H_2O.$$

Grauschwarzer, amorpher Körper, llösl. in HNO_3 und Bromwasser; reduz. $KMnO_4$ und wirkt auf heisse H_2SO_4 unter Bildung von S und SO_2 (Rubénovitch, C. r. **129,** 336).

$Cu_5P_2 . H_2O$ entsteht aus $CuSO_4$ und PH_3 unter völligem Ausschluss der Luft nach:

$$10CuSO_4 + 5PH_3 + 6H_2O = 2(Cu_5P_2 . H_2O) + H_3PO_4 + 10H_2SO_4.$$

Schwarzer Körper, verliert oberhalb 80° H_2O, wird bei 150° unter Rothbraunfärbung völlig wasserfrei; das Hydrat oxydirt sich sehr langsam, die wasserfreie Verbindung sehr schnell an der Luft; in der Reaktionsflüss. zers. es sich bei Luftzutritt leicht in Cu und H_3PO_4; H_2SO_4 löst unter PH_3-Entwickelung, HNO_3 und Br greifen leicht an, $KMnO_4$ wird reduzirt. Bei 0° entsteht mit H_2SO_4 leicht Cu_2SO_4, die Verbindung kann daher als $Cu_3P_2 + Cu_3P$ aufgefasst werden; ist möglicherweise ein Hydrat von Granger's Cu_5P_2 (Rubénovitch, C. r. **127,** 270).

Cu_2P entsteht bei der Reduktion von Kupferphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen. Krystallpulver vom SG. 6,4, gibt, in H auf 1000° erh., einen Theil des P ab, wird von Fl bei gew. T. unter Erglühen und Bildung von Phosphor- und weissem, geschmolzenem

Kupferfluorid angegriffen; Cl, Br und J wirken in der Kälte nicht, Säuren (ausser HNO_3) schwer ein. Oxydirt sich beim Erh. in O, löst sich in verd. HNO_3, Königswasser und in $HNO_3 + HFl$; HCl und H_2SO_4 wirken langsam ein, letztere bildet SO_2 und S (Maronneau, C. r. **128**, 936).

CuP_2 entsteht neben $CuCl_2$ beim Ueberleiten von PCl_3-Dämpfen mit CO_2 über leicht erh. Cu. Bei Dunkelrothglut bildet sich ein Phosphid mit höherem Cu-Gehalt, möglicherweise Cu_2P_2. Kleine, glänzende, prismatische Nadeln. Wird von Cl, Br und HNO_3 leicht angegriffen. Zers. sich beim Erh. für sich; wird beim Erh. an der Luft oxydirt; explodirt mit $KClO_3$. PFl_3 verwandelt bei Rothglut in Cu_5P_2 (Granger, A. ch. [7] **14**, 5; C. r. **120**, 923; **122**, 1484).

CuP_3. Aus Cu und PH_3 bei 180—200°; schneller aus Cu_2O und PH_3, ferner aus ammoniakal. Cu-Lsg. und PH_3. Grauer, amorpher Körper; schmilzt im Glasrohr, bevor dieses erweicht; oxydirt sich langsam in reinem O; lösl. in HNO_3 und Bromwasser; konz. H_2SO_4 entwickelt SO_2 und PH_3 (Rubénovitch, C. r. **128**, 1398).

Cu_3PO. Aus Cu-Formiat und -Acetat mit PH_3 (Rubénovitch l. c.).

Cuprihypophosphit $Cu(PO_2H_2)_2$; aus Ba-Hypophosphitlösung mit überschüss. $CuSO_4$-Lsg., Abfiltriren des $BaSO_4$, Konzentriren auf 10% und Fällen mit abs. Alkoh.; weiss, frei von Krystallwasser, kann mehrere Tage ohne Veränderung aufbewahrt werden. Trocken auf 90° erh., explodirt es plötzlich unter Entw. von Phosphorwasserstoff. Zerfällt unter dem katalytischen Einflusse von Pd nach: $(PO_2H_2)_2Cu + 2H_2O = Cu + 2H_3PO_3 + H_2$, ohne dass Hydrür entsteht; dieses entsteht aber beim Erh. einer Lsg. von Cu-Hypophosphit als brauner Niederschlag, der sich schnell in Cu und H zers.: $(PO_2H_2)_2Cu + H_2O = Cu + H_2 + H_3PO_3 + H_3PO_2$. Das gefällte Cu bewirkt bei 100° in zweiter Phase die Oxydation der unterphosphorigen Säure (Engel, C. r. **129**, 518).

Cuprikaliumsubphosphat $CuH_2P_2O_6 + 3K_2H_2P_2O_6 + 15H_2O$. $CuSO_4$-Lsg. wird in kleinen Antheilen zu reichlich überschüss. $K_2H_2P_2O_6$-Lsg. hinzugesetzt und der jedesmal auftretende Niederschlag abfiltrirt. Helles, bläuliches, krystallin. Pulver, durch H_2O äusserst leicht zersetzlich (Bansa, Z. anorg. Ch. **6**, 128).

Cupriphosphat wird durch heisses H_2O langsam zers., wobei H_3PO_4 in Lsg. geht und ein Niederschlag $4CuO . P_2O_5 . H_2O$ zurückbleibt. KOH hydrolysirt vollständig (Caven und Hill, Ch. Soc. Ind. **16**, 29).

Cupripyrophosphat $Cu_2P_2O_7 . 5H_2O$ bildet sich aus $CuSO_4$-Lsg. und Natriumtrimetaphosphat bei mehrtägigem Stehen im Vakuumexsiccator. Blaue Kryst. (Wiesler, Z. anorg. Ch. **28**, 177).

Tricuprinatriumpyrophosphat $Cu_3Na_2P_4O_{14} + 10H_2O$. Aus $CuSO_4$ und Natriumtriphosphat. Hellgrünes Krystallpulver, unlösl. in H_2O, schmilzt nicht in der Hitze (Stange, Z. anorg. Ch. **12**, 445).

Cupritriphosphat $Cu_5P_6O_{20} + 13H_2O$. Aus Cu-Salzen mit $Na_5P_3O_{10}$ (Schwarz, Z. anorg. Ch. **9**, 249).

Cupritrinatriumtriphosphat $CuNa_3P_3O_{10} + 12H_2O$. Kryst. aus der wäss. Lsg. von $CuSO_4$ und Natriumtriphosphat (theoretische Mengen) binnen einigen Tagen. Bis 1 cm lange, dünne, blaugrüne Prismen,

wlösl. in H_2O; zerfliesst nach 1—2 Monaten zu teigartiger Masse; schmilzt im Krystallwasser, entwässert bei Rothglut zu blauem, in der Hitze gelbem Glase (Stange l. c.).

Cuprihexametaphosphat $Cu_3P_6O_{18}$. Erhältlich aus dem Na-Salz mit konz. $CuCl_2$-Lsg. als dickflüssiges, hellblaues Oel, das beim Trocknen zu einem schön hellblauen, durchsichtigen, spröden Glase erstarrt. Frisch gefällt ist es in H_2O leicht, nach dem Trocknen schwer, in Säuren dagegen llösl. Aus der Mutterlauge fällt auf Alkoholzusatz eine ähnliche Abscheidung, wahrscheinlich ein Na-Cu-Doppelsalz (Lüdert, Z. anorg. Ch. **5**, 15).

Cuprithiohypophosphat $P_2S_6Cu_2$; aus Cu, rothem P und S; braungelbe, aus kleinen Nadeln bestehende Masse (Friedel, C. r. **119**, 260).

Cuprothiophosphit $(PS_3)_2Cu_6$ entsteht beim Erh. von Cu mit S und rothem P. Metallglänzende, oktaëdr. Kryst., zers. sich an feuchter Luft; sonst ziemlich beständig (Ferrand, C. r. **122**, 621).

Cuprothioorthophosphat Cu_3PS_4 entsteht beim Erh. von Cu_2Cl_2 mit P_2S_5 in einer gläsernen Retorte und stellt ein gelbbraunes, sandiges, mikrokrystallin. Pulver dar. Längere Zeit über dem Gebläse erh., verwandelt es sich unter Verlust von P und S in diamantglänzende, schwarze Kryställchen, doch bleibt die Dissociation in Cu_2S und P_2S_5 im Gegensatze zu den Sulfophosphaten der anderen Schwermetalle auch bei stärkstem Glühen unvollständig. In offenem Porzellantiegel erh., verbrennt es mit fahler Flamme unter Entwickelung von SO_2 und weissem Rauch unter Zurücklassung eines rothbraunen Körpers. — Ein Cuprithiophosphat $Cu_3P_2S_8$ entstand nicht, aus $CuCl_2$ oder CuS und P_2S_5 entstand immer Cu_3PS_4 (Glatzel, Z. anorg. Ch. **4**, 186).

Cuprothiopyrophosphat $Cu_4P_2S_7$. Violette, metallglänzende Kryst., im durchscheinenden Lichte roth; beständig gegen HCl. — Die entsprechende Cupriverbindung konnte nicht erhalten werden (Ferrand, C. r. **122**, 886).

Kupfer und Arsen.

Cupriarsenite.

$CuHAsO_3$ (Bloxam) konnte nicht erhalten werden. Dagegen entsteht **$Cu_3(AsO_3)_2$** (?) aus K_3AsO_3 (in 50%igem Alkoh. gel.) und alkoh. $CuCl_2$-Lsg. als schmutzig gelbgrüner Niederschlag.

Cuprimetaarsenit $Cu(AsO_2)_2 + 2H_2O$. Aus alkoh. $CuCl_2$-Lsg. mit H_3AsO_3, in abs. Alkoh. gel.; hellgrüner, amorpher Niederschlag (Stavenhagen, J. pr. [2] **51**, 1).

Cupripyroarsenit **$Cu_2As_2O_5$** $= 2CuO . As_2O_3$. Aus $CuSO_4$ und Kaliumarsenit; Reinigung durch Aufl. in HCl und Fällen mit KOH. Hellgrünes, amorphes Pulver. Die blaue Lsg. in KOH zers. sich schnell in Cu_2O und H_3AsO_4. Wird die (sehr beständige) Lsg. in NH_3 mit Alk. überschichtet, so scheidet sich $3CuO . As_2O_5 + 3NH_3 + 4H_2O$ (Girard) in kleinen, blauen Kryst. aus (Reichard, B. **27**, 1019).

Cuproarseniate.

$Cu_4As_2O_7$ entsteht nach $4CuSO_4 + Na_2As_2O_4 + 3H_2O = Cu_4As_2O_7 + Na_2SO_4 + 3H_2SO_4$; grünes, amorphes Pulver, lösl. in NH_3 mit blauer Farbe, bleibt nach dem Verdunsten unverändert zurück. KOH löst bei gew. T. zu dunkelblauer Flüss., bei längerem Stehen oder Erw. scheidet sich Cu_2O quantitativ aus (Reichard, B. **31,** 2163).

Kupfer und Antimon.

Kupferantimonite.

$CuSb_2O_4$ bildet sich aus $CuSO_4$ und alkal. Lsg. von Antimonyltartrat. Hellgrünes Krystallmehl, lösl. in HCl, Weinsäure und Zitronensäure (Harding, Z. anorg. Ch. **20,** 235).

Kupferantimoniate.

$CuSb_2O_6 . 5H_2O$. Blaugrüner Niederschlag (Senderens, Bl. [3] **21,** 47).

$(CuO)_2(Sb_2O_5)_3 . 10H_2O$. „Zweibasisches Kupfertriantimoniat". Unlösl. in H_2O, lösl. in Triantimonsäure, wlösl. in NH_3.

$CuO . (Sb_2O_5)_6 . 16H_2O$. „Saures Kupfertriantimoniat". Aus Triantimonsäure und Cu-Acetat; gibt mit verd. KOH eine opalisirende Lsg. (Delacroix, Bl. [3] **21,** 1049).

$CuO . (Sb_2O_5)_2 . 9H_2O$. „Zweibasisches Kupfertetraantimoniat". Grüner Niederschlag, unlösl. in H_2O, lösl. in Tetraantimonsäure (Delacroix l. c.). Liefert mit KOH grüne Blättchen von der Zusammensetzung $Sb_2O_5 . (CuO)_{0,569}(K_2O)_{0,399}$. Aus der wässerigen Lsg. dieses Salzes fällt bei 80° ein basisches Salz $(Sb_2O_5)_2(CuO)_{4,86} + 7,06 H_2O$. Mit NH_3 entsteht $Sb_2O_5 . CuO . 3NH_3 . 9H_2O$. Blaue, hexagonale Kryst. (Delacroix, Bl. [3] **25,** 289).

Kupferantimonglanz (Wolfsbergit) $CuSbS_2$; nach $3CuCl + 2Sb_2S_3 = 3CuSbS_2 + SbCl_3$ bei kräftigem Erh. mit freier Flamme. Stahlgraue, krystallin. Masse, stellenweise mit schwach kupferrothem Glanz; SG. 4,885; leicht zerreiblich, schwarzes Pulver. — Aus den Komponenten erhalten: SG. 4,979.

$Cu_2Sb_4S_7$ (Gnejarit). Nach: $6CuCl + 7Sb_2S_3 = 3Cu_2Sb_4S_7 + 2SbCl_3$. SG. 4,814; ähnlich dem vorigen.

Cuprosulfantimonit Cu_3SbS_3; aus CuCl und Sb_2S_3 (SG. 5,182) und $Cu_2S + Sb_2S_3$ (SG. 5,113) (Sommerlad, Z. anorg. Ch. **18,** 420).

Cuprisulfantimonit $Cu_3Sb_2S_6$; aus Cu-Salzlsg. und verd. Lsg. von K_3SbS_3; schwarzer Niederschlag, wird durch überschüss. Sulfantimonit zu Cu_3SbS_3 reduzirt, durch konz. K_3SbS_3-Lsg. in **Cu_2KSbS_3** verwandelt; gelber, krystallin. Niederschlag, wird durch H_2O zu rothbraunem, krystallin. Cu_3SbS_3 zers. (Pouget, C. r. **129,** 103).

Kupfer und Kohlenstoff.

Kupferkarbonate.

$Cu_2(CO_3)(OH)_2$. Aus frisch gefälltem Cuprihydroxyd und CO_2 bei Gegenwart von $NaNO_3$ (Kühling, B. **34,** 2849).

Die durch Na_2CO_3 in $CuSO_4$-Lsgn. erzeugten Niederschläge sind kolloidal und halten Na_2CO_3 absorbirt. Aequivalente Mengen von Na_2CO_3 und $CuSO_4$ ergeben im Niederschlag ein Verhältniss von $CuO : CO_2$ wie 2 : 1; bei überschüss. $CuSO_4$ enthalten die Niederschläge basisches Kupfersulfat. — In Berührung mit der Mutterlauge gehen die Niederschläge in malachitgrünes, körniges **basisches Kupferkarbonat** $\mathbf{6CuO . 3CO_2 . 4H_2O}$ über, bei sehr grossem Ueberschuss von Na_2CO_3 grösstentheils in blaue Kryst. von $\mathbf{Na_2CO_3 . CuCO_3 . 3H_2O}$, daneben bilden sich dunkelbraune Flocken eines basischen Kupferkarbonates.

$NaHCO_3$ fällt unter sonst gleichen Bedingungen einen kolloidalen, flockigen, hellgrünlichblauen Niederschlag, der, über H_2SO_4 getrocknet, die Zusammensetzung $\mathbf{8CuO . 5CO_2 . 7H_2O}$ besitzt und, frisch gefällt, in Berührung mit der Mutterlauge in das zuerst genannte basische Karbonat übergeht (Gröger, Z. anorg. Ch. **24,** 127).

Kaliumkupferkarbonat $8CuO . 2K_2CO_3 . 7CO_2 . 17H_2O = 4KHCO_3 + 8CuO . 5CO_2 . 15H_2O$; aus $KHCO_3$- und $CuSO_4$-Lsg.; seidenglänzende, grünlichblaue Nädelchen. Wird von H_2O nur langsam in grünes, basisches Cu-Karbonat übergeführt.

Natriumkupferkarbonat $Na_2CO_3 . CuCO_3 . 3H_2O$; aus Na_2CO_3, $NaHCO_3$ und $CuSO_4$ in wäss. Lsg.; hellblaue Krystallbüschel, identisch mit Struve's Salz (A. **80,** 253) (Gröger, B. **34,** 429). (S. auch oben.)

Thiokarbonate.

$CS_3Cu . NH_3$. Mit 1 NH_3 verbundenes Cu-Salz der Trithiokohlensäure. Aus konz. Cu_2Cl_2-Lsg. (in HCl) mit grossem Ueberschuss von 10%igem NH_3 und CS_2. Prachtvoll grün glänzende, dicke, zu Drusen vereinigte, undurchsichtige, trapezoide Täfelchen. Bequemer aus kalt ges. $CuSO_4$-Lsg. mit 2 Vol. 10%igem NH_3, Abkühlen auf 10° und Durchschütteln mit mehr als der theoret. Menge CS_2. Geht, unter Luftabschluss mit 60%iger Essigsäure behandelt, in $\mathbf{CS_3Cu_2S}$ über, grünstichige, bronzefarbene, undurchsichtige Kryst., unlösl. in kaltem H_2O, lösl. in heisser verd. NaOH unter Abscheidung brauner Flocken.

$C_2S_5Cu_3(NH_3)_6O_6$, ziemlich grosse, flache, rechteckige Tafeln; aus $CuSO_4$, überschüss. 6%igem NH_3 und CS_2 bei 0° nach 5 Wochen. Die Reaktionen sprechen für eine Formel $(CS_2O)_2SO_4Cu_3(NH_3)_6$. Näheres Hofmann (Z. anorg. Ch. **14,** 262).

Kupfercyanür. Cuprocyanid $Cu_2(CN)_2$ entsteht beim Erh. von 15 g neutr. Cu-Acetat mit 30 g NH_3 (21° Bé.) auf 180—185° neben Blättchen von metall. Cu in Form von weissen Krystallen. Aus dem Filtrat fällt mit 100 ccm 93%igem Alkoh. Kupferkarbonat (Vittenet, Bl. [3] **21,** 261).

Kaliumcuprocyanide. Ihre Lösl. nimmt mit dem KCN-Gehalt zu; ihr chemisches Verhalten — z. B. gegen H_2S — lässt sie als komplexe Verbindungen erscheinen (Itzig, B. **35,** 106).

Kupfercyanürammoniak, wahrscheinlich $Cu_2(CN)_2 + 2NH_3$; bildet sich neben dem blauen Salz, $Cu_3(CN)_4 + 4NH_3$, nach Fleurent's Methode; ausschliesslich hingegen, wenn man statt auf 140—145° auf 160—170° erh. Geht mit NH_3, je nach der Konz., in die violette, grüne oder blaue Verbindung über (Malmberg, A. P. **236,** 248).

Kupfercyanürcyanidammoniake.

$Cu_3(CN)_4 + 3NH_3$. Scheidet sich aus einer mit KCN annähernd entfärbten Lsg. von $CuSO_4$ in 10%igem NH_3 beim Stehen an der Luft in tiefgrünen Kryst. ab. Geht unter NH_3-Aufnahme in $Cu_3(CN)_4 + 4NH_3$, unter NH_3-Abgabe in **$Cu_3(CN)_4 + 2NH_3$** (violett) über (Schmidt, A. P. **236,** 246).

Identisch mit Hilkenkamp's (A. **97,** 218) grüner Verbindung $Cu(CN)_2 + 2Cu_2(CN)_2 + 4NH_3 + 2H_2O$, Dufau's (C. r. **36,** 1099) $Cu_2(CN)_2 + Cu(CN)_2 + 4NH_3$, Schiff und Bechi's (A. **138,** 24)

$$Cu(CN)_2 + 2Cu_2(CN)_2 + 6NH_3,$$

Fleurent's (C. r. **113,** 1045; **114,** 1060)

$$Cu_2(CN)_2 + 2Cu(CN)_2 + 2NH_3 + 3H_2O$$

(Malmberg, A. P. **236,** 248).

$Cu_3(CN)_4 + 4NH_3$. Blau. Entsteht aus dem Vorigen durch mehrstündiges Erh. mit nicht zu verd. NH_3- und $(NH_4)_2CO_3$-Lsg. unter Druck auf dem Wasserbade. Identisch mit den blauen Salzen der eben genannten Autoren (Malmberg l. c.).

Kaliumcuprocupricyanid $K_2Cu_2Cu(CN)_6$. Aus Kupfercyanürcyankalium, $(CuCN)_2(KCN)_2$ und $FeSO_4$ sowie aus Dreifach-Kupfercyanürcyankalium mit $CuSO_4$. Sechsseitige Domen (Straus, Z. anorg. Ch. **9,** 6).

Kupfersulfocyanür $Cu_2(CNS)_2$. 1 L. H_2O löst bei 18° 0,0005 g (?) (Kohlrausch und Rose, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1893,** 275). — Ueber den Einfluss von HCl und H_2SO_4 auf die Lösl. vergl. van Name (Sil. [4] **10,** 451; Ch. C. **1901,** I, 342; Sil. [4] **13,** 20; Ch. C. **1902,** I. 601).

Kaliumcuprorhodancyanid $Cu_2(CN)_2 . 4KCN . 2KCNS + H_2O$ entsteht neben Kaliumcuprocyanid beim Kochen von etwa 10%iger KCN-Lsg. mit frisch gefälltem Cuprocyanid. Mikr., in H_2O sehr llösl. Nädelchen. — Die wässerige Lsg. gibt mit Schwermetallen Nied., mit $CuSO_4$ entsteht eine gelbe, später braune bis blauschwarze Fällung (Itzig, B. **35,** 106).

$CuCNS . NH_4CNS . 4(NH_4)_2S_2O_3$. Analog der Cl-Verbindung (s. d.).

Cuproammoniumsulfocyanat $Cu_2(NH_3)_2(SCN)_2$; aus $Cu_2(OH)_2$, in NH_3 gel., und konz. NH_4CNS-Lsg.; weisses, krystallin. Pulver, verliert schon bei gew. T. NH_3 (Richards und Merigold, Z. anorg. Ch. **17,** 245).

Ein **Kupferrhodanürammoniak** entsteht (Metzendorf) bei längerem Kochen von Kupferrhodanür mit NH_3; blaue, sehr unbeständige Nadeln.

Aus der Mutterlauge fällt beim Stehen Kupferrhodanidammoniak. Eine NH_3-Verbindung des gelben Kupferrhodanürrhodanides bildet sich aus den Komponenten nicht, sondern nur etwas Kupferrhodanidammoniak (Litterscheid, A. P. **239,** 336).

Cupriammoniumsulfocyanat $Cu(NH_3 . CNS)_2$. Scheidet sich aus einer mit verd. NH_3 und NH_4CNS versetzten $CuSO_4$-Lsg. beim Stehen ab. Kryst. aus H_2O + Alk. in blauen, glänzenden Nadeln. Bei Anwendung von konz. Lsgn. oder konz. NH_3 entsteht

$Cu(NH_3 . CNS)_2 + 2NH_3$; dunkelblaue, rhombische Tafeln; lässt an der Luft NH_3 entweichen (Litterscheid l. c.).

Triammoncuproammoniumsulfocyanat $Cu_2(NH_3)_5(SCN)_2$; höchst unbeständiges, schwarzes Pulver.

Diammoncupriammoniumsulfocyanat $Cu(SCN)_2(NH_3)_4$; aus Cupriammoniumbromid, in Essigsäure gel., mit konz. NH_4CNS-Lsg. Tiefblaue, glänzende Kryst., verlieren ihren Glanz an der Luft unter Entweichen von NH_3 (Richards und Merigold, Z. anorg. Ch. **17,** 245).

Acetylenverbindungen.

Cuproacetylid, Acetylenkupfer, Kupferacetylür C_2Cu_2 entsteht am reinsten aus C_2H_2 und in H_2O suspendirtem Cu_2O und enthält — nach Abzug einer geringen Menge Kohle — 83,36 bis 83,96 % Cu, während die Formel C_2Cu_2 84,08 % verlangt (Keiser, Am. **14,** 285). — Kuntzmann (Bl. [3] **6,** 422) leitet zur Darstellung von C_2Cu_2 die Verbrennungsprodukte von Leuchtgas durch Cu-Drehspäne, die mit wäss. NH_3 in Berührung sind.

C_2Cu_2 explodirt nur dann, wenn es beim Trocknen der Einwirkung von Luft oder O ausgesetzt war. Die Explosion von C_2Cu_2 in C_2H_2-Atmosphäre theilt sich dem C_2H_2 nicht mit, die Zers. bleibt vielmehr stets lokal (Freund und Mai, Ch. C. **1899,** I, 410).

Cupriacetylid, Kupferacetylid $12Cu_2C + H_2O$. Einwirkung von C_2H_2 in raschem Strome auf Cuprisalzlgn. liefert, je nach der Art des angewandten Salzes verschiedene, dunkelfarbige, nach dem Trocknen explosible Nied. von komplizirter, noch nicht hinreichend sicher festgestellter Zusammensetzung. Die Produkte werden durch verd. Säuren unter Entwickelung von wenig C_2H_2 und Abscheidung von humusartigen Substanzen zers. (Söderbaum, B. **30,** 760).

Aus kalter (5 °) ammoniakalischer Lsg. von 1 Thl. $CuSO_4$ in 150 Thln. H_2O fällt C_2H_2 zwar langsam, doch quantitativ schwarzes Cupriacetylid von der angegebenen Formel. — Sehr explosiv, sowohl beim Erh. auf 50—80° als durch Schlag und Stoss. Verd. Säuren zers. unter Abscheidung humoser Substanzen. — Bei höherer T. bilden sich komplizirter zusammengesetzte Verbindungen. C_2Cu konnte nicht erhalten werden (Söderbaum, B. **30,** 814). — Die Reaktion kann zur quantitativen Cu-Bestimmung, z. B. zur Trennung von Cu und Zn Verwendung finden (Söderbaum, B. **30,** 902, 3014).

C_2H_2 wird bei Gegenwart von Cu-Pulver bei beginnender Rothglut (400—500°) unter Graphitabscheidung zers. Unterhalb 250° bildet sich dagegen eine ungemein leichte, voluminöse, hellbraune, nicht explosible Verbindung von konst. Zusammensetzung, vielleicht $C_{44}H_{64}Cu_3$; sie entsteht noch besser aus C_2H_2 und auf 230° erh. Cu_2O (Erdmann und Köthner, Z. anorg. Ch. **18**, 48). Vergl. indessen Alexander (B. **32**, 2381) und Gooch und Baldwin (Z. anorg. Ch. **22**, 235), welche Autoren das Produkt für ein Gemisch eines oder mehrerer Kohlenwasserstoffe mit metallischem Cu oder Kupferoxyden (und wahrscheinlich auch etwas freiem C) erklären.

$Cu_2Cl_2 \cdot C_2H_2$ bildet sich aus C_2H_2 und salzsaurer Cu_2Cl_2-Lsg. oder wäss. (auch alkoh.) $CuCl_2$-Lsg. bei Gegenwart von Cu. Der Nied. wird nach dem Dekantiren schnell mit Alkoh., dann mit kaltem, wasserfreiem, mit C_2H_2 ges. Ae. gewaschen und im C_2H_2-Strom getrocknet.

Orthorhombische Prismen, zers. sich sowohl an feuchter als an trockener Luft, ferner mit CO_2 und N. — Dissociirt beim Erw. ohne Explosion, wird durch H_2O und Alkalichloridlsgn. in C_2H_2 und $Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O \cdot C_2H_2$ zers. (Chavastelon, C. r. **126**, 1810).

$Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O \cdot C_2H_2$ bildet sich nach:

$$2[Cu_2Cl_2 \cdot C_2H_2] + H_2O = Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O \cdot C_2H_2 + C_2H_2 + 2HCl;$$

violette Kryst. (Chavastelon, C. r. **127**, 68). Entsteht ferner beim Einleiten von C_2H_2 in eine Lsg. von Cu_2Cl_2 in KCl als purpurvioletter, amorpher Nied. durch Zers. von anfänglich gebildetem $Cu_2Cl_2 \cdot C_2H_2$, in das es durch HCl rückverwandelt wird:

$$Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O \cdot C_2H_2 + 2HCl = C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 + Cu_2Cl_2 + H_2O$$

(Chavastelon, l. c.; weiteres über die Bildungsbedingungen dieses Stoffes: C. r. **132**, 1489).

Beim Einleiten von C_2H_2 in eine Lsg. von Cu_2Cl_2 in KCl entsteht je nach der Schnelligkeit des Gasstromes ein gelber, krystallin. oder ein amorpher, purpurvioletter Nied. ($C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O$, s. d.), mitunter auch beide zugleich. Bei länger fortgesetztem Einleiten scheiden sich neben den gelben auch grosse farblose Kryst. ab. Die Bildung des amorphen Nied. kann durch Zusatz angemessener Mengen (5 % und mehr) von konz. HCl verhütet werden. — Die Formel der farblosen Verbindung ist **$(Cu_2Cl_2)_2 \cdot KCl \cdot C_2H_2$**, der gelben **$[(Cu_2Cl_2)_2 \cdot KCl]_2 \cdot C_2H_2$**. Die gelbe Verbindung ist in verd. HCl leichter lösl. als die farblose. Beide können im CO_2-Strom ohne Zers. getrocknet werden und lassen sich leicht in einander überführen; H_2O verwandelt beide in $Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O \cdot C_2H_2$, NH_3 in Acetylenkupfer (Chavastelon, C. r. **130**, 1634, 1761). — Ihre Bildung erfolgt nach:

$$Cu_2Cl_2 + C_2H_2 = Cu_2Cl_2 \cdot C_2H_2,$$
$$Cu_2Cl_2 \cdot C_2H_2 + Cu_2Cl_2 + KCl = (Cu_2Cl_2)_2 \cdot KCl \cdot C_2H_2,$$
$$(Cu_2Cl_2)_2 \cdot KCl \cdot C_2H_2 + 2Cu_2Cl_2 + KCl = [(Cu_2Cl_2)_2 \cdot KCl]_2 \cdot C_2H_2,$$
$$[(Cu_2Cl_2)_2 \cdot KCl]_2 \cdot C_2H_2 + C_2H_2 = 2[(Cu_2Cl_2)_2 \cdot KCl \cdot C_2H_2]$$

(Chavastelon, C. r. **131**, 48).

Konstitution. $C_2H_2 \cdot Cu_2Cl_2$ kann als Doppelchlorid des Cuprosoacetyls, $(C_2H_2Cu)Cl$, oder als substituirtes Cuprosoacetylchlorhydrat, $C_2H \cdot Cu_2Cl \cdot HCl$, aufgefasst werden. — $Cu_2Cl_2 \cdot Cu_2O \cdot C_2H_2$ wäre als

trisubstituirtes Cuprosoacetyldoppelchlorid $(C_2Cu_3)Cl . CuCl + H_2O$ oder $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_2Cu_3}{Cu}>Cl_2 . H_2O$ zu schreiben und entspräche dem früher beschriebenen Cuprosoacetyljodid, $(C_2Cu_3)J . CuJ$ (Berthelot, A. ch. [7] **25,** 65).

Kupfer und Silicium.

Kupfersilicid Cu_2Si. Aus Cu und Si oder SiO_2 beim Erh. im Reverberirofen. Harter, stahlgrauer Körper, SG. bei 18° 6,9; löst überschüss. Si auf, das beim Erkalten in Blättchen kryst.; Halogene wirken heftig ein, Fl schon bei gew. T.; HCl gibt bei Rothglut $CuCl_2$ und $SiHCl_3$. Wird durch schmelzende Alkalien und Alkalikarbonate zers.; reduzirt H_2O-Dampf (Vigouroux, C. r. **122,** 318).

Ueber das vermeintliche Cu_2Si_3 von de Chalmot (Am. **18,** 95) vergl. de Chalmot (Am. **19,** 118).

Kupfer und Blei.

Cuprimetaplumbat $CuPbO_3$; Darstellung ähnlich wie von $ZnPbO_3$; tiefschwarzes Pulver (Höhnel, A. P. **234,** 397).

Kupferlegirungen.

Ueber Cu-Legirungen, auf nassem Wege bereitet, vergl. Mylius und Fromm (B. **27,** 630). — Ueber die Härte von Cu-Legirungen vergl. Auerbach (Ann. d. Phys. [4] **3,** 108).

Cu und Sb. $SbCu_2$ existirt sicher (Charpy, C. r. **124,** 957).

Cu und Sn. Cu_3Sn bildet sich aus Cu_3Zn und $SnCl_2$-Lsg., ferner aus verd. Cu-Salzlsgn. mit Sn (Mylius und Fromm, B. **27,** 630). Für die Existenz der Verb. spricht Charpy (l. c.). Ueber Cu-Sn-Legirungen vergl. auch Foerster (Z. anorg. Ch. **10,** 309). — Bleihaltige Bronze (3—4 % Pb enthaltend) wird durch sied. H_2O merklich angegriffen (Bailey, Ch. Soc. Ind. **21,** 531). — Ueber das SG. von Cu-Sn-Legirungen vergl. Maey (O. **38,** 289).

Cu und Na. Ueber Natriumbronze vergl. Weiller (Berg.- Hüttenm. Ztg. **56,** 4).

Messing enthält bestimmte chemische Verbindungen (kupferreichste $ZnCu_2$), da Zn Kupfersilicid, unzweifelhaft eine chemische Verbindung, zu zers. vermag (de Chalmot, Am. **20,** 437). — Stabförmiges Zn scheidet aus verd. $CuSO_4$-Lsg. unter deutlicher H-Entwickelung einen schwarzen, Cu und Zn zu ungefähr gleichen Theilen enthaltenden Nied. ab, der unter dem Druck des Polirstahles gelben Metallglanz annimmt und sich Säuren gegenüber ganz wie Messing verhält. Eine einheitliche Substanz liegt hier nicht vor (Mylius und Fromm l. c.).

Nach Charpy (C. r. **122,** 670) existirt neben $ZnCu_2$ noch Zn_2Cu. — Aus der Differenz der Lösungswärmen der mechanisch gemischten und der legirten Metalle fand Baker (Proc. R. Soc. **68,** 9) ein Maximum der Bildungswärme für die Legirung $CuZn_2$ im Betrage von

10143 cal. pro Grammmolekül. Ein kleines Maximum entspricht ungefähr der Formel CuZn.

Legirungen mit einem Cu-Gehalt bis zu 30 % zeigen keine Verbindungswärme; diese tritt erst bei grösserem Cu-Gehalt auf und erreicht ein Maximum bei 62 % Cu; da diesen Zusammensetzungen kein atomistisches Verhältniss entspricht, sind die bezüglichen Legirungen nicht als Verbindungen, sondern als Lsgn. aufzufassen (Baker, Proc. Ch. Soc. **15**, 195).

Ueber mechanische Eigenschaften von Cu-Zn-Legirungen vergl. Charpy (C. r. **122**, 670).

Cu und **Cd**. Ueber eine auf nassem Wege erhaltene Legirung von Cu mit Cd vergl. Senderens (Bl. [3] **15**, 1241). — Kadmium (in Plattenform) scheidet aus 1%iger $CuSO_4$-Lsg. einen grauschwarzen, kryst. Nied. ab, der Hauptsache nach wahrscheinlich Cu_2Cd. — Beim Zusammenschmelzen von Cu mit Cd in dem dieser Formel entsprechenden Verhältniss entsteht eine zinnweisse, sehr spröde Legirung mit kryst. Struktur von grösserer Dichte als ihre Bestandtheile (Mylius und Fromm l. c.).

Stritar.

Silber.

i. AG. 107,93; d. AG. 107,12.

Darstellung. Ueber die Gewinnung von reinem Ag aus AgCl vergl. Pfeiffer (Ch. Z. **22,** 775) und Kuhn (Ch. Z. **22**, 868).

Ag kann aus Lsgn. seiner Salze in reinem oder mit H_2O vers. Pyridin mit Stromstärken bis 0,3 Amp. pro 100 qcm in guter Beschaffenheit quantitativ abgeschieden werden, ebenso aus 10 % Aceton enthaltenden Lsgn. (Kahlenberg, Journ. of Phys. Chem. **4,** 349).

Ueber elekrolyt. Ag-Reinigung vergl. Faunce (Oe. Z. f. Berg- u. Hüttenw. **1896,** 30). — Die Trennung von Au kann ebenfalls auf elektrolytischem Wege erfolgen (Danneel, Z. f. Elektroch. **8,** 137).

Ueber den Te-Gehalt amerikanischer Ag-Barren vergl. Vincent (Bl. [3] **27,** 23).

Eigenschaften. Härte 2,7 (Mohs) (Rydberg, O. **33,** 353). Vergl. auch Auerbach (Ann. d. Phys. [4] **3,** 108). — SG.$^{20}_{4}$ des dest. Ag ungepresst 10,4923, gepresst 10,5034 (Kahlbaum, Roth und Siedler, Z. anorg. Ch. **29,** 177). — S. 970° (Holman, Lawrence und Barr, P. Mg. [5] **42,** 37); 962° (Berthelot, C. r. **126,** 473); 960,5° (Heycock und Neville, Soc. **67,** 1024). — Erstarrungspunkt 957° (Platinwiderstandsthermometer) (Heycock und Neville, Ch. N. **71,** 33). — Im elektrischen Ofen ist Ag flüchtig (Moissan, A. ch. [7] **9,** 133).

Die spezifische Wärme eines Ag mit 0,47 ‰ Cu und 0,16 ‰ Au zwischen 100 und 115°, bezogen auf H_2O von 15°, ist 0,056250 (Bartoli und Stracciati, G. **25,** I, 389); von reinem, dest. Ag ungepresst 0,05608, gepresst 0,05623 (Kahlbaum, Roth und Siedler l. c.).

Brechungsexponent in Salzlösungen für die Linie H_α 2,23 (van Aubel, O. **30,** 565).

Ag gibt in der Knallgasflamme ein schönes Bandenspektrum mit wenig Linien (Hartley, Ch. N. **67,** 279). Ueber das Spektrum des Ag vergl. auch Eder und Valenta (Denkschr. Akad. Wien. math.-naturw. Kl. **63,** 189).

Magnetisirungszahl (kompakt) — 1,3 (St. Meyer, P. A. [2] **68,** 324). Atommagnetismus $k = -0{,}0157 \cdot 10^{-6}$ (St. Meyer, M. **20,** 369). Elektrochemisches Aequivalent pro Ampère-Sekunde 0,0011172 g (Richards, Collins und Heimrod, O. **32,** 321).

Chemische Eigenschaften. Ionisirungswärme — 26,2 Cal. (Ostwald, O. **11,** 501).

Blankes Ag wird von Alkalichloriden an der Luft im Laufe der Jahre unter Bildung von Alkalikarbonat und Doppelchloriden angegriffen (Berthelot, A. ch. [7] **14,** 205). — Fein vertheiltes Ag löst sich in NH_3 nur bei Luftzutritt; verd. H_2SO_4 löst schon in der Kälte geringe Mengen, verd. HNO_3 Spuren, HCl und $CH_3.COOH$ nichts. Reduzirt $Cu(NO_3)_2$-Lsg. nicht, wohl aber $CuCl_2$-Lsg. unter Bildung des purpurfarbenen Photochlorids; reduzirt langsam $KMnO_4$, schnell neutr. $Fe_2(SO_4)_3$ (Carey Lea, Sil. [3] **44,** 444; Z. anorg. Ch. **3,** 180).

Ueber die Einwirkung schmelzender Alkalien auf Ag vergl. Dittmar und Prentice (Ch. Soc. Ind. **12,** 248; Ch. C. **1893,** I, 876).

Mit Mg kombinirt löst sich Ag in 10 Thln. H_2SO_4 (1,84) + 1 Thl. HNO_3 (1,436) auf, während Mg ungel. bleibt. Vergl. Burch und Dodgson (Ch. N. **69,** 225).

AG. i. 107,916 (Leduc, C. r. **125,** 299); i. 107,9275, elektrolytisch bestimmt (Hardin, Am. Soc. **18,** 990); i. 107,9299 (Thomsen, O. **13,** 726). Hinrichs (C. r. **118,** 528) setzt es gelegentlich willkürlich gleich 108.

Kolloidales Ag. Muthmann (B. **20,** 983) reduzirte Silbercitrat bei 100° im H-Strom und erhielt beim Behandeln des Reaktionsproduktes mit NH_3 eine vollkommen klare, intensiv roth gefärbte, schwach fluorescirende Flüss., aus der durch Elektrolyte Ag als schwarzer Niederschlag abgeschieden wurde. Die Lsg. zeigte mitunter — wenn wenig NH_3 angewandt und rasch mit H_2O verd. worden war, im durchfallenden Licht durchsichtig eine schön grasgrüne, im auffallenden undurchsichtig eine violette Farbe. — Aus Ag-Salzlsgn. durch Reduktion mit $SnCl_2$ dargestelltes kolloidales Ag enthält stets kolloidale Zinnsäure (Lottermoser, J. pr. [2] **59,** 489). — Der elektrische Lichtbogen gibt unter Wasser zwischen Silberdrähten eine filtrirbare kolloidale, tiefbraune Ag-haltige klare Flüss., die das Licht schon bei äusserst geringem Metallgehalt fast völlig absorbirt, durch Nichtelektrolyte gar nicht, durch NH_3 nur sehr langsam, durch Elektrolyte rasch koagulirt wird. Unter dem Mikroskop konnten heterogene Theilchen ($> 0,5\ \mu$) nicht entdeckt werden, trotzdem lässt sich aus den optischen Eigenschaften der Lsg. — der durch Bogen- oder Sonnenlicht erzeugte diffuse Lichtkegel enthält zum Unterschiede von fluorescirenden klaren Flüss. nahezu völlig polarisirtes Licht — der Schluss ziehen, dass ein heterogenes System feinster Struktur vorliegt (Bredig, Z. angew. Ch. **1898,** 951).

Die Kolloidalität des Produktes ist auch von Barns (Sil. [3] **48,** 451; Ch. C. **1895,** I, 197) und Anderen (siehe auch bei Au) bestritten, seine Lsg. für eine Suspension erklärt worden. Nach Barns und Schneider (P. A. [2] **48,** 327) sind die Partikelchen des kolloidalen Ag nicht als Komplexmoleküle, sondern einfach als Körperchen von normalem Ag aufzufassen. Vergl. dagegen Zsigmondy (O. **33,** 63). Nach M. Carey Lea (Sil. [3] **48,** 343) ist sowohl das gelöste Ag als auch der unter dem Einflusse des Lichtes daraus abgeschiedene Spiegel wirklich kolloidal.

Alle reduzirbaren Metallchloride verwandeln das kolloidale Ag in AgCl, wobei sie in Chlorüre übergehen; in stark verd. Lsgn. ent-

steht dabei häufig kolloidales AgCl; $HgCl_2$ ergibt sowohl AgCl als HgCl in kolloidaler Form (Lottermoser und E. v. Meyer, J. pr. [2] **57,** 540).

Die Fällbarkeit durch NaCl wird durch Eiweiss verhindert. Durch Säuren wird die braune Lsg. zuerst grün, auf weiteren Zusatz scheidet sich plötzlich Ag aus. Die Wirksamkeit der Säuren ist proportional ihrer Leitfähigkeit. Von Salzen der Alkalimetalle genügen sehr geringe Mengen, noch geringere von den Salzen der Erdalkalien und der Schwermetalle. $FeCl_2$ und $HgCl_2$ fällen AgCl, wobei sie in Chlorüre übergehen. Von Alkalisalzen solcher Säuren, die lösl. Ag-Salze bilden, sind grössere Mengen nöthig, ein Theil des Ag fällt dabei als lösliches aus. Freie Halogene verwandeln das Ag in kolloidale Ag-Haloide, die erst durch Spuren von Mineralsäuren gefällt werden. Bei der Elektrolyse nicht ganz reiner Ag-Lsg. scheidet sich an der Kathode schwammiges Ag, an der Anode ein brauner, in H_2O mit grüner Farbe lösl. Schlamm ab, der nur Ag enthält (Lottermoser und E. v. Meyer, J. pr. [2] **56,** 241).

Ueber das Verhalten des kolloidalen Ag zu organischen Lösungsmitteln vergl. Schneider (Z. anorg. Ch. **3,** 78; **7,** 339), über seine Umwandlung in molekulares Ag durch Säuren Lottermoser und E. v. Meyer (J. pr. [2] **57,** 540).

Kolloidales Ag ist zwar kein besonders energisches Bakteriengift, besitzt aber starke entwickelungshemmende Kraft (Beyer, Münch. med. Wochenschr. **49,** 331; Ch. C. **1902,** I, 768).

Ueber moos- und haarförmiges Ag, erhalten durch Reduktion von Ag_2S mit H, vergl. Phillips (Am. Soc. **16,** 700).

Ueber das elektrische und elektrochemische Verhalten der allotropen Modifikationen des Ag vergl. Lüdtke (P. A. [2] **50,** 678) und Berthelot (C. r. **132,** 732).

Unlösl. **Ag-Salze** werden bei Ausschluss von Wärme und Licht weniger leicht reduzirt als die lösl. (Seymour, Pharm. Rundsch. **1894,** 264). Ueber die Zers. von Ag-Salzen unter Druck vergl. Myers und Braun (P. Mg. [5] **44,** 172).

Silber und Wasserstoff.

Silberhydrid. Versetzt man eine verd. Lsg. von $AgNO_3$ mit überschüss. verd. unterphosphoriger Säure, so wird die Lsg. zuerst weinroth, dann schwarz. Aus dem Filtrat setzt sich ein schwarzer Niederschlag in schwammigen Flocken ab, dessen Zusammensetzung aus dem Glühverlust **AgH** gefunden wird (Bartlett und Rice, Am. **19,** 49). — AgH bildet sich ferner möglicherweise beim Erh. von Ag im H-Strom (Berthelot, C. r. **131,** 1169).

Silber und Sauerstoff.

Silberoxydul.

Ag_4O.

Ag verliert, im Luft- oder O-Strom erh., bei 500—550° seinen Glanz, bedeckt sich mit einem gelblichweissen Pulver und bildet wollige,

aus dünnen Fäden und Körnern bestehende Massen, die neben metall. Ag auch Ag_4O zu enthalten scheinen (Berthelot, C. r. **131,** 1159). Aehnlich, jedoch schwächer, unter C-Abscheidung, wirkt CO (Berthelot, C. r. **131,** 1167).

Einen Beweis für die Existenz des Ag_4O siehe bei Güntz (C. r. **128,** 996).

Silberoxyd.

Ag_2O.

Bildung. Ag_2O entsteht bei der Elektrolyse von KNO_3-Lsg. mit Ag als Anode (Lorenz, Z. anorg. Ch. **12,** 436). — Unter Umständen kann Ag auch durch PbO zu Ag_2O oxydirt werden (Wait, Am. **10,** 254).

Eigenschaften. 1 Thl. Ag_2O löst sich in etwa 15360 Thln. H_2O (Levi, G. **31,** II, 1).

Im Luftstrom erh., zers. sich Ag_2O bereits bei 250°, im H-Strom bei 100°, im CO-Strom schon bei gew. T., wobei die T. durch die Reaktionswärme auf 300° steigt (Frenzel, Fritz und V. Meyer, B. **30,** 2515). — Die Schnelligkeit der Absorption von H durch Ag_2O ist bei 0° der vorhandenen Menge Ag_2O nicht proportional (Colson, C. r. **130,** 330).

Silberhydroxyd AgOH ist nur in sehr starker Verd. erheblich dissociirt und besitzt somit den Charakter einer schwachen Base, zwischen Trimethylamin und Methyldiäthylamin stehend (Levi l. c.).

Silbersuperoxyd.

Ag_2O_2.

Entsteht aus dem Peroxydnitrat (s. d.) beim Erh. mit H_2O; verhältnissmässig sehr beständig; löst sich in H_2O bei langem Stehen etwa wie Ag_2O, in welches es sich möglicherweise verwandelt:

$$Ag_2O_2 + H_2O = Ag_2O + H_2O_2$$

(Mulder, R. **17,** 129).

Ausserdem existirt wohl noch $\mathbf{Ag_2O_3}$, das rasch in $\mathbf{Ag_3O_4}$ übergeht (Tanatar, Z. anorg. Ch. **28,** 331; über dieses siehe bei Silberperoxydnitrat, S. 609).

Silber und Halogene.

Die Halogensalze des Silbers zeigen in organischen Lösungsmitteln grössere Neigung zur Polymerisation als die Cuproverbindungen (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 1).

Silber und Chlor.

Silbersubhaloide.

Die von Vogel (Phot. M. **36,** 344) aus $AgNO_3$ und Cuprohaloiden erhaltenen Produkte (Ag_4Cl_2?) sind lichtempfindlich und gegen Entwickler beständig, daher mit den bei der Einwirkung von Licht auf

photogr. Platten entstehenden Subhaloiden nicht identisch. HNO_3 extrahirt die Hälfte des Ag; NH_3 und $Na_2S_2O_3$ lösen Ag-Haloid; Ag entzieht metallisches Ag; Schlämmen mit H_2O ermöglicht Anreicherung des Ag: die Verbindungen zerfallen also wahrscheinlich bald nach ihrer Entstehung in Ag und Ag-Haloid (Emszt, Z. anorg. Ch. **28,** 346).

Silberchlorid.

AgCl.

Bildung. Völlig trockenes Cl wirkt auf Ag auch im Licht fast gar nicht ein; die Einw. von feuchtem Cl wird durchs Licht begünstigt, doch nur innerhalb nicht zu weiter Grenzen, sonst überwiegt der umgekehrte Prozess. Vorher intensiv belichtetes Cl wirkt kräftiger; auch der Induktionsfunke befördert die Reaktion. Belichtung chlorirten Silbers im indiff. Gasstrom hat Gewichtsabnahme zur Folge (v. Cordier, M. **21,** 184, 655). — Ueber seine Bildung aus Ag und HCl sowie Reduktion durch H vergl. Jouniaux (C. r. **129,** 883).

Ueber chemische Fernwirkung bei der Reaktion $AgNO_3 + NaCl = AgCl + NaNO_3$ in Gelatine vergl. Liesegang (Ch. C. **1896,** II, 884).

Eigenschaften. 1 L. H_2O löst bei 18° 0,0017 g (Kohlrausch und Rose, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1893,** 275); 0,0015 g; bei Gegenwart von 0,4 % HNO_3 0,0023 g. Bei Gegenwart von $AgNO_3$ ist AgCl absolut unlösl. (Richards, Ch. N. **69,** 64; Z. anorg. Ch. **6,** 104). Bei 13,8° löst sich 1 Thl. in 715800 Thln. H_2O, bei 26,5° in 384100 Thln. (Holleman, Maandbl. Natuurw. **18,** 45). — Ueber die Löslichkeit von AgCl in Salzlsgn. vergl. Valenta (M. **15,** 249).

Kolloidales AgCl bildet sich bei der Einwirkung von sehr verd. Lsgn. von kolloidalem Ag auf gleichfalls stark verd. Lsgn. von reduzirbaren Metallchloriden (Lottermoser und E. v. Meyer, J. pr. [2] **57,** 540).

Chemisches Verhalten. Ueber die Zers. des AgCl im Licht siehe Sonstadt (Proc. Ch. Soc. **1898/9,** Nr. **198,** 179); über die Reduktion durch H vergl. Jouniaux (C. r. **132,** 1270, 1558) und Berthelot (C. r. **132,** 1273).

$AgCl \cdot NH_4Cl \cdot 4(NH_4)_2S_2O_3$. Aus $(NH_4)_2S_2O_3$-Lsg. und AgCl. Grosse, glänzende, oktaëdr. Kryst. Ausserordentlich beständig (Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25,** 103).

Silberchlorat.

$AgClO_3$.

$2Cu(OH)_2 \cdot 2AgClO_3$ entsteht sowohl aus konz. $AgClO_3$-Lsg. und Cuprihydrat als aus $Cu(ClO_3)_2$-Lsg. und Ag_2O. — Schweres, schön blaues, aus mikroskopischen prismatischen, leicht abgeschrägten Blättchen bestehendes Pulver (Sabatier, C. r. **129,** 211).

Silber und Brom.

Silberbromid.

AgBr.

Eigenschaften. S. 428,60° ± 0,11, mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,077 (Potilitzin, Ж. **24,** 1). — 1 L. H_2O löst bei 18° 0,0004 g AgBr (Kohlrausch und Rose, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1893,** 275). 1 Thl. AgBr löst sich bei 20,2° in 1976650 Thln., bei 38,4° in 775400 Thln. H_2O (Holleman, Maandbl. Natuurw. **18,** 45). — Die Leitfähigkeit von ges. wäss. Lsgn. beträgt bei 21,1° abzüglich der des H_2O (10^{-6}) $0,075 \times 10^{-6}$ mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,009 \times 10^{-6}$ bei vorher übersättigten, von $\pm 0,007 \times 10^{-6}$ bei vorher untersättigten Lsgn. Hieraus folgt mit Hülfe des äquivalenten Leitvermögens (131 bei 21,1°) der Gehalt einer ges. Lsg. zu $0,57 \times 10^{-6}$ Grammäquival. oder 0,000107 g im L. — T.-Steigerung ergibt zwischen 4° und 20° eine mittlere Zunahme von 3,2 bezw. 4,8 % des Mittelwerthes (Kohlrausch und Dolezalek, Sitz. k. pr. Akad. Berlin **1901,** 1018). — Ueber die Löslichkeit von AgBr in Salzlsgn. vergl. Valenta (M. **15,** 249).

Der Verlauf der Reaktion $Ag + X \rightleftarrows Ag\,X$ ist bei Br anders als bei Cl. Während das Licht die Bildung von AgCl befördert, begünstigt es bei AgBr vorwiegend den umgekehrten Prozess. Eine Abgabe von Br durch im Dunkeln oder im Lichte bromirtes Ag (Netzrollen) ist bei weiterer Belichtung im CO_2-Strom nicht wahrzunehmen. Bei monatelanger Einwirkung von Br auf Ag behindert auch diffuses Licht merklich die Bildung von AgBr (v. Cordier, M. **22,** 707). — Ueber dieselbe Reaktion vergl. auch Jouniaux (C. r. **133,** 228).

$AgBr \,.\, NH_4Br \,.\, 4(NH_4)_2SO_3$. Analog der entsprechenden Cl-Verbindung (Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25,** 103).

Silber und Jod.

Silberjodid.

AgJ.

Bildung. Das Gleichgewicht der Reaktion $Ag^{\cdot} + H \rightleftarrows H^{\cdot} + Ag$ in HJ wurde (Danneel, O. **33,** 415) von beiden Seiten durch Schüttelversuche erreicht und bei einer HJ-Konz. von 0,043 normal gefunden.

Eigenschaften. 1 L. H_2O löst bei 18° 0,0001 g (Kohlrausch und Rose, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1893,** 275). 1 Thl. AgJ löst sich bei 28,4° in 1074040 Thln., bei 40,4° in 420260 Thln. H_2O (Holleman, Maandbl. Natuurw. **18,** 45). Danneel (l. c.) fand die Löslichkeit des AgJ zu $0,567 \times 10^{-8}$. — Der Zuwachs des Leitvermögens von H_2O nach 5 bezw. 10 Min. langem Schütteln mit AgJ bei 20,8° beträgt $0,0020 \times 10^{-6}$; die angebrachte Korrektur für die Einwirkung des Gefässes $+ 0,0006 \times 10^{-6}$ pro Stunde; der mittlere

Fehler $\pm$ 0,0004 $\times 10^{-6}$. Hieraus berechnet sich die bei 20,8^0 gel. Menge zu 0,015 $\times 10^{-6}$ Grammäquival. oder 0,0035 mg im L. mit einem Fehler von $\pm$ 0,003 $\times 10^{-6}$ g-Aeq.; die früheren Angaben (Kohlrausch und Rose) sind zu hoch, noch mehr die von Holleman (Kohlrausch und Dolezalek, Sitz. k. pr. Akad. Berlin **1901,** 1018). — Ueber die Löslichkeit von AgJ in Salzlsgn. vergl. Valenta (M. **15,** 249). — In CS_2 ist AgJ absolut unlösl. (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6,** 255).

Ueber **kolloidales AgJ** vergl. Lottermoser und E. v. Meyer (J. pr. [2] **57,** 540).

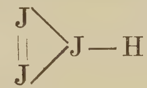
Chemisches Verhalten. Die Zers. des AgJ im Licht erfolgt nach: $2AgJ + O = Ag_2O + 2J = 2AgJ + O$. Das J wandert hierbei von der Oberfläche nach dem Inneren (Scholl, P. A. [2] **68,** 149).

Das durch Zers. seiner Doppelverbindung mit $AgNO_3$ (aus $AgNO_3$ in alkoh. Lsg. und CH_3J oder C_2H_5J) durch H_2O erhaltene AgJ ist nicht lichtempfindlich (Zeisel, M. **6,** 989).

AgJ absorbirt SO_2 und wird dabei ziegelroth (Péchard, C. r. **130,** 1188).

$AgJ . NH_4J . 4(NH_4)_2S_2O_3$. Analog der Cl-Verbindung (Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25,** 103).

Silbertrijodid AgJ_3. $AgNO_3$ erzeugt in wäss. oder alkoh. KJ_3-Lsg. einen schwarzbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung AgJ_3, muthmasslich das Ag-Salz einer Trijodwasserstoffsäure,



(Schmidt, Z. anorg. Ch. **9,** 418).

Zweibasisches Silberjodat $Ag_2H_3JO_6$; gelbgrüner, krystallin. Niederschlag, aus stark salpetersaurer Lsg. von $Na_2H_3JO_6$ mit $AgNO_3$. In schwach saurer Lsg. entsteht bei 20^0 $Ag_2H_3JO_6$, bei 100^0 Ag_3JO_5, bei 50^0 ein Gemenge beider Salze. $Ag_2H_3JO_6$ verliert beim Kochen mit Wasser H_2O und geht in Ag_2HJO_5 über, bei weiterem Kochen verliert es HJO_3 und es hinterbleibt **fünfbasisches Silberperjodat** Ag_5JO_6; dieses entsteht auch aus dem zweibasischen Ag-Salz mit NH_3, ferner durch doppelte Umsetzung von $Na_2H_3JO_6$ (in kaltem H_2O suspendirt) mit überschüss. $AgNO_3$, sowie von Mononatriumjodat mit $AgNO_3$; ist als das normale Salz zu betrachten, während die anderen saure Salze einer Ueberjodsäure H_5JO_6 sind. **Dreibasisches Silberperjodat** Ag_3JO_5 entsteht aus dem zweibasischen mit Ag_2O (Rosenheim und Liebknecht, A. **308,** 40).

Silber und Fluor.

Silberfluorid.

AgFl.

AgFl ist in wäss. Lsg. stark dissociirt, so in n-Lsg. zu 57%, in n/10-Lsg. zu etwa 82%. Hochgradig verd. Lsgn. sind wahrscheinlich etwas hydrolytisch gespalten. Neutrale Lsgn. von AgFl nehmen

Ag_2O auf und reagiren dann alkal., vielleicht infolge der Bildung von komplexen Kationen $(Ag_2 . AgOH)^{\cdot}$ (Abegg und Immerwahr, O. **32**, 142).

AgFl . 3HFl. AgFl löst sich leicht unter starker Erwärmung in flüss. HFl. Bei starkem Abkühlen der Lsg. erhält man weisse, an der Luft rauchende Kryst. von obiger Formel (Guntz, Bl. [3] **13**, 114).

$Ag_{15}Fl_3O_{16}$ $= 4Ag_3O_4 . 3AgFl$ entsteht bei der Elektrolyse von AgFl-Lsg. — Geht bei der Digestion auf dem Wasserbade in **$2Ag_3O_4$. AgFl** über (Tanatar, Z. anorg. Ch. **28**, 331). — Siehe auch beim Silberperoxydnitrat.

Silber und Schwefel.

Silbersubsulfid. Halbschwefelsilber scheint im flüss. Zustande met. Ag aufzulösen und beim Erstarren wieder auszuscheiden (Hampe, Ch. Z. **17**, 1693).

Silbersulfid.

Ag_2S.

Bildung. Aus Ag-Salzen fällt $Na_2S_2O_3$-Lsg. sofort und vollständig Ag_2S (Faktor, Fr. **39**, 345). — Die Schwärzung von Ag an der Luft ist nach Cohen und Hefford (Ch. Soc. Ind. **12**, 123) auf die Einwirkung von $SO_2 + C$ zurückzuführen.

Ueber die Darstellung von Ag_2S durch Elektrolyse vergl. Lorenz (Z. anorg. Ch. **12**, 442).

Eigenschaften. Amorphes Sulfid wird bei 7—8stünd. Erh. auf 265° krystallin. (Spring, O. **18**, 553). — Stark glänzende, schwarze Kryst. erhält man durch Erh. des amorphen Ag_2S mit farblosem Schwefelammonium auf 150—200° im Rohr (Stanek, Z. anorg. Ch. **17**, 117).

Chemisches Verhalten. Ag_2S gibt bei der T. des elektrischen Ofens ein noch S enthaltendes flüchtiges Produkt (Mourlot, C. r. **124**, 768). — Ueber die Empfindlichkeit des Ag_2S gegen ultraviolette Strahlen vergl. Rigollot (C. r. **121**, 164), über die Reduktion durch H Pélabon (C. r. **126**, 1864), über die Elektrolyse von H_2SO_4 bei Gegenwart von Ag_2S Gross (Elektrochem. Zeitschr. **1895**, 80).

Verbindungen des Ag_2S mit Sulfiden.

$4Ag_2S . K_2S . 2H_2O$; aus gefälltem Ag_2S mit K_2S-Lsg. in der Kälte unter Ausschluss von Licht; rothe Kryst., nach dem Trocknen auf Thonplatten glänzende Blättchen. Licht und heisses H_2O wirken zers. (Ditte, C. r. **120**, 91).

$3Ag_2S . Na_2S . 2H_2O$. Bildet sich beim Erw. und allmählichen Konz. einer kalt ges. Lsg. von Na_2S bei Gegenwart von gefälltem Ag_2S plötzlich als rothe Krystallmasse. H_2O und kalt ges. Na_2S-Lsg. verwandeln sofort in schwarzes Ag_2S (Ditte l. c.).

Die Verbindungen mit As_2S_3 sind unter „Ag und As" abgehandelt.

Silberdisulfid Ag_2S_2. Darstellung aus $AgNO_3$ (in Benzonitril gel.) und in CS_2 gel. S; nach 12—24 Std. wird abgesaugt, mit Benzonitril, CS_2, Alk. und Ae. (unter Luftabschluss) gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Sammtbraunes, amorphes Pulver, schwärzt sich am Licht; unlösl. in allen üblichen Solventien, gibt an CS_2 keinen S ab, schmilzt unter Blasenwerfen zu einer rothen Flüss.; dann entweichen S und SO_2, metall. Ag bleibt zurück. Zersetzungs-T. sehr hoch. HCl verwandelt in AgCl und S, H_2S entweicht; HNO_3 löst unter S-Abscheidung. H_2O, sogar schon feuchte Luft wirken zersetzend (Hantzsch, Z. anorg. Ch. **19**, 104).

Silberthiosulfat.

$Ag_2S_2O_3$.

$Ag_2S_2O_3 . 3K_2S_2O_3 . 2H_2O$. Entsteht beim Eintragen von AgCl in kalte, konz. $K_2S_2O_3$-Lsg.; ziemlich wlösl. (Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25**, 72).

$3Ag_2S_2O_3 . 5K_2S_2O_3$. Bei ¼stündigem Kochen einer mit $AgNO_3$ vers., mässig konz. Lsg. von $Na_2S_2O_3$ unter Zusatz von K_2CO_3 (bis schwach alkalisch), aus dem Filtrat in prismatischen Nadeln (Rosenheim und Steinhäuser).

$Ag_2S_2O_3$ und **$Na_2S_2O_3$**. 5 ccm einer Lsg. von 200 g kryst. $Na_2S_2O_3$ im Liter lösen bei 35° 0,345 g Ag als AgCl (Richards und Faber, Am. **21**, 167).

In 5 ccm einer wäss. Lsg. von

100	200	300	400 g	kryst. $Na_2S_2O_3$ im Liter lösen sich
0,108	0,224	0,341	0,613 g	Ag als AgBr bei 35°

(Richards und Faber l. c.).

$Ag_2S_2O_3 . Na_2S_2O_3$. Aus frisch gefälltem AgCl und mässig konz. $Na_2S_2O_3$-Lsg.; unlösl. in kaltem H_2O.

$Ag_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 2H_2O$. Aus der Mutterlauge des Vorigen. Wasserklare, prismatische Blättchen (Rosenheim und Steinhäuser l. c.).

$(AgS_2O_3Na)_2 . Na_2S_2O_3$. Bildet sich beim Aufl. von AgCl in $Na_2S_2O_3$-Lsg.; zers. sich, in wäss. Lsg. mit überschüss. AgCl geschüttelt, in NaCl und $(AgS_2O_3Na)_2$ (Cohen, O. **18**, 61).

Silbersulfit.

Ag_2SO_3.

Vergl. Seubert und Elten (Z. anorg. Ch. **4**, 44).

$Ag_2SO_3 . Na_2SO_3 . 2H_2O$ (?). Aus Na_2SO_3-Lsg. mit Ag_2SO_3. Glänzende, kleine Kryst. — Höchstwahrscheinlich kein einheitlicher Körper.

$Ag_2SO_3 . 12Na_2SO_3 . 84H_2O$. Aus Na_2SO_3-Lsg. mit AgCl. Sternförmig gruppirte, glänzende Nadeln. Llösl. in H_2O. HCl fällt AgCl erst beim Erh. — Stellt entweder eine chemische Verbindung oder ein isomorphes Gemisch dar.

$Ag_2SO_3 . 8(NH_4)_2SO_3 . 12H_2O$. Aus $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. durch Schütteln mit Ag_2SO_3. Grosse, durchsichtige, prismatische Nadeln. Gibt an der Luft unter Schwarzfärbung schnell SO_2 ab; in H_2O unter Zers. llösl. Aus der Lsg. fällt HCl erst allmählich AgCl (Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25**, 72).

$Ag_2SO_3 . 4(NH_4)_2SO_3 . 4(NH_4)HSO_3 . 16H_2O$. Mit AgCl in der Kälte ges. $(NH_4)_2SO_3$-Lsg. scheidet beim Stehen über H_2SO_4 glasglänzende längliche Prismen ab, denen Svensson (B. **4**, 713) die Formel

$$Ag_2S_2O_3 . 6(NH_4)_2SO_3 . 19H_2O$$

zutheilt; aus der Mutterlauge erhält man nach längerer Zeit reichliche Mengen grosser quadratischer, negativ doppeltbrechender Kryst. von der Eingangs angegebenen Formel. — Hygroskopisch, llösl. in H_2O; zers. sich an der Luft unter Schwarzfärbung (Rosenheim und Steinhäuser l. c.).

Silbersulfat.

Ag_2SO_4.

Bildung. Ag löst sich in schmelzendem $(NH_4)_2SO_4$ zu Ag_2SO_4, leichter als in H_2SO_4, wahrscheinlich wegen der grösseren Löslichkeit des Ag_2SO_4 in $(NH_4)_2SO_4$ (Hodgkinson und Bellairs, Ch. N. **71**, 280).

Eigenschaften. Lösl. in H_2O mit und ohne Zusatz von Sulfaten:

Zusatz	Konz. des Zusatzes	Lösl. (Mol. pro L.)
—	—	$2,57 \times 10^{-2}$
$^1/_2\, H_2SO_4$	0,0200	2,60 „ „
„	0,0400	2,64 „ „
„	0,1000	2,71 „ „
„	0,2000	2,75 „ „
$^1/_2\, K_2SO_4$	0,0200	2,46 „ „
„	0,0400	2,36 „ „
„	0,1000	2,31 „ „
„	0,2000	2,32 „ „

(Drucker, Z. anorg. Ch. **28**, 361).

Chemisches Verhalten. Ueber die Produkte der Elektrolyse von $Ag_2SO_4 + Ag_2O$, gel. in wäss. NH_3, vergl. Gross (Elektroch. Zeitschr. **1**, 80).

$Cu(OH)_2 . Ag_2SO_4$. Blaues, aus mikr., dicken, kurzen, schiefen Prismen bestehendes Pulver.

$3Cu(OH)_2 . Ag_2SO_4 . 3H_2O$. Voluminöse, mattblaue, aus sehr langen Nadeln bestehende Masse (Sabatier, C. r. **129**, 211).

Silberdithionat $Ag_2S_2O_6$. Doppelverbindung **$Ag_2S_2O_6 . 2Cu(OH)_2$**. Flockige, violette, sehr voluminöse Masse (Sabatier l. c.).

Silberperoxysulfat, vielleicht $5Ag_2O_2 . 2Ag_2SO_7$. Entsteht bei der Elektrolyse einer halb ges. Lsg. von Ag_2SO_4 unter kontinuirlicher Neutralisation mit Ag_2CO_3 als schwarzer, kryst. Niederschlag. Zers. sich leicht mit freier H_2SO_4, ferner beim Kochen mit H_2O unter O-Ent-

wickelung, wobei Ag_2O_2 zurückbleibt; ist infolgedessen als Verbindung von Ag_2O_2 mit einem von $H_4S_2O_{14}$ derivirenden oxyschwefelsauren Ag aufzufassen (Mulder, Verh. d. kon. Akad. v. Wetensch. Amsterdam 6./8. 1898; Ch. C. **1899**, I, 16; R. **19**, 115).

Silber und Stickstoff.

Silbernitrid.

Stickstoffsilber N_3Ag.

Entsteht als Ag-Salz der N_3H aus Ag-Salzen mit wäss. N_3H oder lösl. Nitriden (Curtius und Rissom, J. pr. [2] **58**, 261), ferner aus kalter konz. $AgNO_2$-Lsg. mit Hydrazinsulfatlsg. nach:

$$H_2N . NH_2 + NO_2H = H_2N . N : NOH + H_2O;$$
$$H_2N . N : NOH = N_3H + H_2O.$$

Weisse Nadeln (Angeli, R. A. L. [5] **2**, I, 569). Zur schnellen Darstellung kleiner Mengen erh. man ein Gemisch von 1,5 g $N_2H_4 . H_2SO_4$ und 4 ccm HNO_3 vom SG. 1,3 im Probirrohr über einer kleinen Flamme und leitet das auftretende Gas in $AgNO_3$-Lsg. Die Ausbeute beträgt etwa 10—12 % des Hydrazinsulfates an N_3H (Sabanejew, Z. anorg. Ch. **20**, 21).

Jodstickstoffsilber $AgNJ_2$ wurde von Szuhay (B. **26**, 1933) aus NHJ_2, in H_2O suspendirt, und Ag_2O, besser ammoniakal. Ag-Lsg., als schwarze, flockige Masse erhalten; muss durch Dekantation gewaschen werden, da es sich in Berührung mit dem Filter zers.; der vorsichtig getrocknete Niederschlag explodirt beim Erw. sowie durch Schlag oder Reibung ebenso leicht wie NHJ_2.

Silberammoniakverbindungen.

Chlorsilberammoniak. AgCl bindet 1,45—1,58 Mol. NH_3, womit die von Bodländer (O. **9**, 730) aufgestellte Formel $\mathbf{(AgCl)_2(NH_3)_3}$ übereinstimmt (Dawson und Mc Crae, Z. anorg. Ch. **26**, 94). — Die Löslichkeit von AgCl in wäss. NH_3 steht mit dieser Formel für die in Lsg. vorhandene komplexe Verbindung allerdings in Einklang, ist aber auch mit Formeln wie: $AgCl . (NH_3)_2$ oder $(AgCl)_3(NH_3)_4$, allgemein $= (AgCl)_m(NH_3)_{m+1}$ vereinbar. Gehalt der Lsg. an Chloriden oder $AgNO_3$ drückt die Löslichkeit des AgCl herab; aus der bezüglichen Abhängigkeit ergibt sich für das gel. komplexe Salz die Formel $\mathbf{AgCl . (NH_3)_2}$, die auch aus der Messung der elektromotorischen Kraft von Konz.-Ketten mit Ag-Elektroden in solchen Lsgn. folgt, die entweder gleiche NH_3- und verschiedene Ag-Konz. oder verschiedene NH_3- und gleiche Ag-Konz. besitzen.

Gleichwohl lösen sich weder AgCl noch AgBr in H_2O, das auf 1 Mol. AgCl nur 2 Mol. NH_3 enthält, sondern benöthigen einen Ueberschuss davon, der die Dissociation des Komplexions in Ag-Ionen und NH_3 zurückdrängt (Bodländer und Fittig, O. **39**, 597). — Aus Lsgn. von AgCl in NH_3-Flüss. scheidet sich bei mittlerer Konz. $AgCl . 1,5 NH_3$,

aus sehr konz. Lsgn. **$AgCl . 3NH_3$** aus (Jarry, C. r. **124,** 288; A. ch. [7] **17,** 327).

Bromsilberammoniak. AgBr gibt mit flüss. NH_3 bei — 30° weisses **$AgBr . 3NH_3$**, bei + 4° **$AgBr . 1,5NH_3$**. Die letztere Verbindung verliert bei 35° alles NH_3 und geht in gelbes AgBr über. Beständig auch in wäss. Lsg., sofern dieselbe unter genügendem Druck mit NH_3 gesättigt wurde (Jarry, C. r. **126,** 1138). — Die Dissociationspunkte sind für $AgBr . 3NH_3$: 3,5°; $AgBr . 1,5NH_3$: 34°; $AgBr . NH_3$: 51,5° (760 mm) (Joannis und Croizier, C. r. **118,** 1149). — Vergl. auch Jarry (A. ch. [7] **17,** 327). — Die beim Aufl. von AgBr in NH_3 entstehende komplexe Verbindung besitzt in Lsg. die Zusammensetzung **$AgBr . (NH_3)_2$**, analog der entsprechenden Cl-Verbindung (s. d.).

$AgJ . 2AgJ . NH_3$ = $AgJ . 0,5NH_3$ dissociirt unter normalem Druck bei 35°, **$AgJ . NH_3$** bei 90° (Joannis und Croizier l. c.). — Vergl. auch Jarry (l. c.).

$AgJO_3 . 2NH_3$ bildet sich beim Eindunsten von $AgJO_3$, in konz. NH_3 gel., über KOH im geschlossenen Raum; stark glänzende weisse, am Licht grauviolett werdende Nadeln (Rosenheim und Liebknecht, A. **308,** 40).

Silberhyponitrit.

Untersalpetrigsaures Silber $Ag_2N_2O_2$.

Darstellung. (Siehe auch bei der Säure.) Das rohe Ag-Salz wird durch Lösen in sehr verd. HNO_3, Filtriren, Fällen mit NH_3 und Waschen mit warmem H_2O gereinigt und über H_2SO_4 getrocknet. Zur Gewinnung des kryst. Ag-Salzes wird das also gereinigte amorphe Salz mit konz. NH_3 digerirt, so dass die Flüss. schliesslich unaufgel. Ag-Salz enthält. Die filtr. Lsg. wird in H_2O gegossen, die hierbei sich abscheidenden feinen, kleinen Kryst. mit heissem H_2O gewaschen und im Dunkeln über H_2SO_4 getrocknet (Kirschner, Z. anorg. Ch. **16,** 424). Aehnlich verfahren Hantzsch und Kaufmann (A. **292,** 317). — Die von Divers neuerdings (Soc. **75,** 95) angegebene Darstellungsweise aus dem Na-Salz unterscheidet sich von der früheren durch Fällung in alkoh. Lsg. mit Ag_2SO_4, Lösen in H_2SO_4 (statt HNO_3) und Fällen mit Na_2CO_3 (statt NH_3).

Eigenschaften. $Ag_2N_2O_2$ ist in verd. HNO_3 und H_2SO_4 und in konz. NH_3 llösl., in Essigsäure wlösl. Verd. HCl zers. augenblicklich in $H_2N_2O_2$ und AgCl. Bei 100° und im Tageslicht zers. es sich langsam, im Luft- oder CO_2-Strom erh., färbt es sich schwarz und entwickelt rothe Dämpfe von NO_2; bei wenig höherer T. nimmt der Rückstand die graue Farbe des metall. Ag an (Kirschner l. c.). Nach Divers (Proc. Ch. Soc. **1898/9,** Nr. **199,** 223) zers. sich feuchtes $Ag_2N_2O_2$ äusserst langsam im selben Sinne wie beim Erw., färbt sich in hellem Licht braun, blosse Lichteinwirkung vermag es jedoch nicht zu schwärzen. Beim Erh. zers. es sich unter Explosion in Ag, $AgNO_3$, N, NO und NO_2, wobei die gelbe Farbe des Salzes ohne Schwärzung in die des metall. Ag übergeht (Divers, Soc. **75,** 95). Hantzsch und Kaufmann (l. c.) konnten es hingegen trotz zahlreicher Versuche

niemals zur Explosion bringen. — In H_2O ist $Ag_2N_2O_2$ leichter lösl. als AgCl in Säuren, etwas lösl. in NH_4OH, HNO_3 und in den Lsgn. der Alkalisalze. Die Zers. beim Erh. verläuft nach: $2Ag_2N_2O_2 = 4Ag + N_2 + 2NO_2$ und $Ag_2N_2O_2 + 4NO_2 = 2AgNO_3 + 4NO$. Bei langsamer Zers. zwischen 140 und 160° werden 27%, bei höheren T. 20% N entwickelt. Beim Erh. in geschlossenen Gefässen kann sich nach: $AgNO_3 + NO = Ag + 2NO_2$ NO_2 bilden (Divers, Soc. **75,** 95).

Nitrohydroxylaminsaures Silber $Ag_2N_2O_3$. Aus der mit Essigsäure ganz schwach angesäuerten Lsg. des Na-Salzes mit $AgNO_3$ als gelber, bald schwarz werdender Niederschlag; zers. sich nach: $AgON = NOOAg = NO_2Ag + NO + Ag$ (Angeli und Angelico, R. A. L. [5] **10,** I, 249).

Magnesiumsilbernitrit $19Mg(NO_2)_2AgNO_2 . 50H_2O$ entsteht beim Kochen einer wäss. Lsg. äquimolekularer Mengen seiner Bestandtheile, Eindampfen der filtr. Lsg. zur Syrupkonsistenz und Stehenlassen über H_2SO_4. Strahlige, mattglänzende Krystallmasse (L. Spiegel, Ch. Z. **19** [1895] 1423; Z. anorg. Ch. **13,** 363; Ch. C. **1895,** II, 636).

Silbernitrat.

$AgNO_3$.

Bildung. Ag wird von schmelzendem NH_4NO_3 unter Bildung von $AgNO_3$ lebhaft angegriffen. Die Menge des entwickelten NH_3 ist der des gel. Ag nahe äquivalent (Hodgkinson und Bellairs, Ch. N. **71,** 280).

Eigenschaften. Absolut unlösl. in CS_2 (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6,** 255).

Elektrolyt. Dissociation in n-Lsg. 58% (Abegg und Immerwahr, O. **32,** 142). Dissociationsgrad in 50%iger Lsg. 0,69, in reinem Zustande 0,50, berechnet aus den Abweichungen der bei hohen Konzentrationen gemessenen Potentialdifferenzen von den theoretischen (Mac Cheyne Gordon, O. **28,** 302). Ueberführungszahl des Kations 0,471 (Jahn, O. **37,** 673).

n-Lsgn. von $AgNO_3$ lassen in 20 ccm dicker Schicht ein starkes kontinuirliches Spektrum bis $\lambda = 355$ durch, danach zeigen sie vollständige Absorption (Hartley, Proc. Ch. Soc. **18,** 67).

Chemisches Verhalten. Sied. $AgNO_3$-Lsg. wird durch H um so schneller reduzirt, je konzentrirter sie ist; dabei wird die Flüss. sauer (Senderens, Bl. [3] **15,** 991). Hg reduzirt die wäss. Lsg. sofort, umgekehrt reduzirt Ag $HgCl_2$-Lsg. zu Hg_2Cl_2. Auch $FeSO_4$ wirkt reduzirend (Carey Lea, Sil. [3] **44,** 444; Z. anorg. Ch. **3,** 180).

Kaliumpersulfat oxydirt das wahrscheinlich zuerst gebildete $Ag_2S_2O_8$ zu Ag_2O_2, das mit der Zeit noch weiter verändert wird (Marshall, Proc. R. Soc. Edinb. **23,** 163). — Im NO-Strom erh., zers. sich $AgNO_3$ bei weit niedrigerer T. als beim Erh. in Luft oder CO in O, Ag_2O_2, Ag und $AgNO_2$. Der O wird von NO gebunden, wodurch eben die Reaktion beschleunigt wird (Divers, Proc. Ch. Soc.

1898/9, Nr. **199**, 221). — Ueber die Einwirkung von J vergl. Andrews (Am. **24**, 256).

MG. im Urethan entspricht $AgNO_3$ (Castoro, G. **28**, II, 317).

$AgNO_3$ und NH_3. Die molekulare Leitfähigkeit von $AgNO_3$ in NH_3 beträgt für v = 30...134; für v = 110...180, bereits nahe dem maximalen Werth (Goodwin und Thompson, Phys. Review **8**, 38; Z. f. Elektrochemie **6**, 338).

Ueber die Konstitution der Silberammoniumsalze vergl. Reychler (B. **28**, 555).

$AgNO_3 . 2NH_3$ = $Ag(NH_3)_2NO_3$, Silberdiaminnitrat. Fällt aus einer Lsg. von $AgNO_3$ in Benzonitril mit NH_3 (Hantzsch, Z. anorg. Ch. **19**, 104). — Dissociirt bei 170° unregelmässig (Joannis und Croizier, C. r. **118**, 1149).

Ueber die thermochemischen Verhältnisse vergl. Berthelot und Delépine (C. r. **129**, 326).

$AgNO_3 . 3NH_3$. Dissociirt unter Normaldruck bei 63° (Joannis und Croizier l. c.).

$AgNO_3 . KNO_3$. S. 125° (Retgers, Jahrb. f. Mineral. **1893**, I, 90).

$AgNO_3$ und $NaNO_3$. Ueber die Bildung und Umwandlung von Mischkryst. vergl. Hissink (O. **32**, 537).

$2AgNO_3 . 2Cu(OH)_2$. Feine, hellblaue Krystallnadeln (Sabatier, C. r. **129**, 211).

$2AgNO_3 . 3CuO . 3H_2O$. Aus $AgNO_3$-Lsg. mit $Cu(OH)_2$; blauviolettes Pulver von mikr. Nadeln (Sabatier, C. r. **125**, 175).

$AgNO_3 . AgJ$. Elektrochemische Struktur wahrscheinlich $Ag_2J^{\cdot} | NO_3'$ (Kistiakowski, Ж. **23**, 592).

$2AgNO_3 . Ag_2N_2O_2$ (?). Aus Hydroxylaminnitrit und $AgNO_3$; aus überschüss. $AgNO_2$ und Hydroxylaminchlorhydrat und Fällen der Lsg. mit $AgNO_3$ und NH_3 (Paal, B. **26**, 1026). Seine Existenz wird von Divers (Proc. Ch. Soc. **1898/9**, Nr. **199**, 223; Soc. **75**, 95) bezweifelt.

$AgNO_3$ und $AgNO_2$. Ein äquivalentes Gemenge von $AgNO_3$ und $AgNO_2$ erstarrt bei etwa 125°; ist beim Erh. beständiger als das Nitrit allein (Divers, Soc. **75**, 95).

Silberperoxydnitrat.

Ag_7NO_{11}. Konstitution wahrscheinlich $2Ag_3O_4 . AgNO_3$.

Bildung und Darstellung (vergl. den Abschnitt „Silberhyperoxyd" des Hauptwerkes, Bd. II, 2, 771). Die an der Anode eines Ag-Voltameters auftretende schwarze, krystallinische Verbindung ist wasserfrei. Ihre Zusammensetzung entspricht der empirischen Formel Ag_7NO_{11} (Mulder und Heringa, R. **15**, 1). Šulc (Z. anorg. Ch. **12**, 89) erhielt bei der Elektrolyse 15%iger $AgNO_3$-Lsg. zwischen Pt-Elektroden an der Anode prachtvoll metallglänzende, beinahe schwarze Oktaëder. Tanatar (Z. anorg. Ch. **28**, 331) elektrolysirt 25%ige $AgNO_3$-Lsg. bei 0° und trennt die Anoden- von der Kathodenflüss. durch einen unglasirten Thonzylinder, um Verunreinigung des Peroxyd-

nitrates mit Ag-Krystallen zu vermeiden und erhält mit 10 Chromsäureelementen stündlich beinahe 5 g des Produktes in kleinen, metallglänzenden, schwarzgrauen Kryst.

Bei der Dekantation, sowie beim Waschen mit H_2O von 15—20° entwickeln die Kryst. O und es geht $AgNO_3$ in Lsg., doch nimmt die Zers. bald ein Ende und ist die Zusammensetzung des Endproduktes konstant (Tanatar l. c.). Die bisher bekannt gewordenen Daten beziehen sich wohl ausnahmslos auf die bereits in dieser Weise veränderte Substanz.

Eigenschaften. SG. 5,65; an der Luft ziemlich beständig (Šulc l. c.). Verliert beim Aufbewahren langsam O (Tanatar). — Bei 150—160° entweicht zuerst O, wobei sich die Kryst. in ein dunkelbraunes, voluminöses Pulver verwandeln, bei höherer T. (nahe Dunkelrothglut) entweichen rothe Dämpfe, metall. Ag bleibt zurück (Šulc l. c.). — Gibt beim Erh. nach und nach 5 Atome O ab, es hinterbleibt $AgNO_3 . 3Ag_2O = Ag_7NO_6$ (Šulc, Z. anorg. Ch. **24,** 305). — Zers. sich beim Erh. auf 110° stürmisch in O, Ag_2O und $AgNO_3$ (Tanatar). H_2O wirkt langsam zersetzend, beim Kochen mit H_2O oder Alkoh. bildet sich ein Ag-Spiegel (Šulc, Z. anorg. Ch. **12,** 89). — Reagirt mit NaCl in der Kälte nicht und gibt keine Spur Natriumpernitrat. Mit KJ liefert es AgJ und KJO_3 (Tanatar).

Konstitution. $2Ag_3O_4 . AgNO_3$; $3Ag_2O_2 . 2O . AgNO_3$; $3Ag_2O_2 . AgNO_5$ (Mulder und Heringa, R. **15,** 1, 236). Provisorisch: $AgNO_3 . 3Ag_2O_2 . 2O$ (Šulc l. c.). Für die Formel $3Ag_2O_2 . AgNO_5$ sprechen die Reaktionen: $Ag_7NO_{11} = O + 3Ag_2O_2 + AgNO_4$; $AgNO_4 = AgNO_3 + O$ (Mulder, R. **16,** 57). — Die freien Säuren sind möglicherweise HNO_4 und HNO_5; das Silberperoxynitrat wäre dann eine Verbindung ihrer Ag-Salze. Die Peroxyde von Berthelot und Malvern sind anderer Art (Mulder, R. **16,** 57). — Analog der Verbindung $2Ag_3O_4 . AgFl$ (s. d. S. 603) muss auch das „Peroxydnitrat" als eine Verbindung des Superoxydes Ag_3O_4 mit $AgNO_3$ gemäss der Formel $2Ag_3O_4 . AgNO_3$ aufgefasst werden. Das zuerst gebildete Produkt enthält wahrscheinlich Ag_2O_3, das aber unter O-Abgabe rasch in Ag_3O_4 übergeht (Tanatar).

Sulfamidsilber $SO_2(NHAg)_2$ fällt aus einer mit $AgNO_3$ versetzten Lsg. von Sulfamid auf Zusatz von NH_3 und hat, wenn man es längere Zeit mit einem Ueberschusse der Fällungsmittel in Berührung lässt, obige Zusammensetzung. — Amorph, nach dem Trocknen weisses, leichtes, wenig lichtempfindliches Pulver; reagirt in feuchtem Zustand alkal., wird von H_2O in der Kälte weniger, in der Hitze leichter gel. Beim Erh. verliert es NH_3 und zers. sich vollständig bei etwa 200° unter SO_2-Entwickelung (Traube, B. **26,** 607).

Nach Traube bereitetes Sulfamidsilber ist stets durch beigemengtes Ag-Salz einer öligen Säure verunreinigt, von dem es durch fraktionirte Fällung nicht befreit werden kann, da hierbei Gemische von Ag-Salzen ausfallen, bis schliesslich kein Sulfamid mehr in Lsg. ist. Reines Sulfamidsilber erhält man durch Fällung einer Lsg. von reinem Sulfamid (siehe S. 310) mit $AgNO_3$ bei Gegenwart von 2 Mol. NH_3 (Hantzsch und Holl, B. **34,** 3435, 3436).

Trisulfimidsilber $(SO_2N)_3Ag_3$. Unreines Sulfimid, aus Sulfamid durch Erh. gewonnen, wird in H_2O gel. und mit $AgNO_3$ versetzt und der Niederschlag anfangs aus HNO_3-haltigem, dann reinem H_2O umkryst. Ein weniger reines Produkt erhält man aus SO_2NH, das aus SO_2Cl_2 und NH_3 bereitet wurde. — Lange, glänzende Nadeln, lösl. in 500—600 Thln. H_2O von gew. T. (Traube l. c.).

Wurde von Traube als Sulfimidsilber $SO_2:NAg$ aufgefasst. Hantzsch und Holl (B. **34**, 3443) fanden das MG. in Pyridin im Mittel zu 570, während die Formel $(SO_2N)_3Ag_3$ 558 verlangt.

Imidosulfonate des Silbers. Aus dem Trinatriumsalz der Imidosulfonsäure und $AgNO_3$ entstehen: $\mathbf{AgNa_2N(SO_3)_2}$, hellgelbe, faserige Kryst.; $\mathbf{Ag_2NaN(SO_3)_2}$, sandige, kleine, hexagonale Kryst.; $\mathbf{Ag_3N(SO_3)_2}$, weisser, kreidiger Niederschlag (Divers und Haga, Ch. N. **66**, 290).

Silber und Phosphor.

Silber(di)phosphid AgP_2. Ag vermag P bei 400° zu binden, bei 500° abzuscheiden und bei 900° wieder zu binden. Das Produkt ist AgP_2. — Bildet sich auch leicht aus P und AgCl bei 400°. — Graue, zerbrechliche, krystallin. Masse, lösl. in HNO_3, wird von Cl, Br und Königswasser angegriffen. PCl_3 liefert erst bei hoher T., wobei AgP_2 nicht mehr beständig ist, P und AgCl (Granger, C. r. **124**, 896; A. ch. [7] **14**, 5).

$\mathbf{PAg_3 . 3\,AgNO_3}$. Beim Einleiten von PH_3 in $AgNO_3$-Lsg. bildet sich zunächst nach: $PH_3 + 6\,AgNO_3 = PAg_3 . 3\,AgNO_3 + 3\,HNO_3$ eine gelbe, sehr unbeständige und bald dunkel werdende Verbindung. Dabei kann sich leicht etwas selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff bilden, der zu Explosionen Anlass gibt (Vitali, L'Orosi **15**, 397).

Trisilbernatriumpyrophosphat $Ag_3NaP_2O_7 + \frac{1}{2}\,H_2O$ (?). Aus $Na_4P_2O_7$-Lsg. mit 2%iger $AgNO_3$-Lsg. Feines, weisses, lichtempfindliches Krystallpulver; schmilzt zu brauner, zitronengelb, krystallin. erstarrender Flüss. unter Zerfall in Ag_3PO_4 und $NaPO_3$ (Stange, Z. anorg. Ch. **12**, 445).

Silbertrimetaphosphat $Ag_3P_3O_9 + \frac{1}{2}\,H_2O$. Rein aus stark überschüss. $AgNO_3$-Lsg. (15 g $AgNO_3$ enthaltend) mit einer Lsg. von 5 g Natriumtrimetaphosphat. — 100 ccm H_2O vermögen nicht einmal 0,1507 g des Salzes zu lösen (Wiesler, Z. anorg. Ch. **28**, 177).

Silberhexametaphosphat $Ag_6P_6O_{18}$. Aus dem in H_2O von 40—50° gel. Na-Salz mit einer wäss. Lsg. der vierfachen theoretischen Menge $AgNO_3$ als flockiger Niederschlag; nach dem Trocknen bei 60° blendend weisses amorphes Pulver; wird beim schnellen Trocknen bräunlich, schmilzt bei höherer T. zu einem gelbbraunen Glase. Löst sich, frisch gefällt, in H_2O, getrocknet nicht mehr, wohl aber in verd. Säuren (Lüdert, Z. anorg. Ch. **5**, 15).

Silberthiophosphit PS_3Ag_3 konnte kryst. nicht erhalten werden (Ferrand, C. r. **122**, 621).

Silberthiohypophosphat $P_2S_6Ag_4$; aus Ag, rothem P und S; schwefelgelbe Masse (Friedel, C. r. **119,** 260).

Silberthiopyrophosphat $Ag_4P_2S_7$. Hellgelbe, kryst. Masse, beständig gegen sied. HNO_3, wird durch Königswasser zers. (Ferrand, C. r. **122,** 886).

Silbersalze substituirter Phosphorsäuren.

Primäres Silberamidoorthophosphat. Charakteristische, dicke, kurze, hexagonale Nadeln, wlösl. in H_2O, llösl. in verd. HNO_3 oder $CH_3.COOH$ und in NH_3. Durch Zusatz von $AgNO_3$ und NH_3 zu seiner Lsg. in sehr verd. HNO_3 entsteht das **sekundäre Silbersalz**; wasserfreie, farblose, rhombische Tafeln, Winkel 60^0; fast unlösl. in H_2O, lösl. in HNO_3 und NH_3, wird im Lichte nicht geschwärzt. Bei langsamem Erh. auf Rothglut liefert es etwas metall. Ag und ein gelbes, in NH_3 lösl. Glas, vielleicht das Ag-Salz der **Pyrimidophosphorsäure** $NH<\begin{smallmatrix}PO(OH)_2\\PO(OH)_2\end{smallmatrix}$. Weiteres siehe Stokes (Am. **15,** 198).

Diamidophosphorsäure bildet ein krystallinisches und ein amorphes Silbersalz. Das **primäre** Salz $PO(NH_2)_2OAg$ gibt, mit überschüss. mässig starker KOH überschichtet, eine wahrscheinlich ein Doppelsalz $P(NH_2)_2(OK)_2OAg$ enthaltende Gallerte, die nach einigen Stunden $P(NH_2)_2OK(OAg)_2$ (farblose Nadeln) abscheidet. — Das **sekundäre** Salz $P.NH.NH_2.(OAg)_2$ geht mit H_2O ins primäre Salz über unter Bildung eines dunkelrothen, beim Erh. verpuffenden, durch konz. H_2SO_4 unter Feuererscheinung zers. Niederschlages, wahrscheinlich $PNAg.NHAg.(OAg)_2$. Beide sind Salze des Diamides der pentabasischen Phosphorsäure $(NH_2)_2=P\equiv(OH)_3$. Weiteres siehe Stokes (Am. **16,** 123; Ch. C. **1894,** I, 667).

Trisilberimidodiphosphat $P_2NO_6H_2Ag_3$. Farblos, krystallin., unlösl. (Stokes, Am. **18,** 629).

Trisilberdiimidotriphosphat $P_3N_2O_8H_4Ag_3$; farblose, monokline Kryst., fast unlösl. in H_2O (Stokes l. c.).

Pentasilberdiimidotriphosphat $P_3N_2O_8H_2Ag_5$; aus dem Na-Salz mit $AgNO_3$ in ammoniakalischer Lsg. Frischgefällt farblos und amorph, wird es bald gelb und krystallin. (Stokes l. c.).

Trisilbertrimetaphosphimat $P_3N_3O_6H_3Ag_3$. Aus dem Trinatriumsalz mit $AgNO_3$. Dicke, monokline Tafeln, unlösl. in H_2O, wlösl. in verd. HNO_3.

Tetrasilbertrimetaphosphimat $P_3N_3O_6H_2Ag_4$. Aus dem Tetranatriumsalz mit $AgNO_3$ als weisser Niederschlag; wird durch verd. $AgNO_3$-Lsg. nicht, wohl aber durch H_2O zers.

Hexasilbertrimetaphosphimat $P_3N_3O_6Ag_6$. Aus dem Trinatriumsalz entsteht mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. ein weisses, ein rothes und ein gelbes Salz. Das letzte ist wahrscheinlich ein Gemisch der beiden ersten (Stokes, Am. **18,** 629).

Tetrasilbertetrametaphosphimat $P_4N_4O_3H_4Ag_4$. Aus der Lsg. der freien Säure mit $AgNO_3$ als weisser Niederschlag, der sich bald in ein Aggregat von Krystallnadeln verwandelt.

Oktosilbertetrametaphosphimat $P_4N_4O_8Ag_8$; aus der ammoniakal. Lsg. des NH_4-Salzes mit $AgNO_3$; gelber, amorpher, in NH_4NO_3 unlösl. Niederschlag (Stokes, Am. **18**, 780).

Silberpentametaphosphimat. Aus der schwach angesäuerten Lsg. des Na-Salzes mit $AgNO_3$ (Stokes, Am. **20**, 740).

Hexasilberhexametaphosphimat $P_6N_6O_{12}H_6Ag_6$ (Stokes, Am. **19**, 782).

Silber und Arsen.

$\mathbf{Ag_3AsO_3}$ und $\mathbf{Ag_4As_2O_5}$ ($2Ag_2O . As_2O_3$) (Pasteur) wurden von Stavenhagen (J. pr. [2] **51**, 1) nicht, Girard's $\mathbf{Ag_6As_4O_9}$ ($3Ag_2O . 2As_2O_3$) nicht rein erhalten. Das letztere Salz entsteht nach: $6AgNO_3 + 2Na_2As_2O_4 + H_2O = Ag_6As_4O_9 + 4NaNO_3 + 2HNO_3$; gelblicher Körper, wird durch NaOH zers.: $Ag_6As_4O_9 + 6NaOH = 4Ag + Ag_2O + 2Na_3AsO_4 + 3H_2O + As_2O_3$ (Reichard, B. **31**, 2163). — Wanklyn erhielt Ag_3AsO_3 beim Einleiten von AsH_3 in $AgNO_3$-Lsg. als kanariengelben Niederschlag, der seine gelbe Farbe beim Erh. auf 212° nicht verlor (Ch. N. **85**, 181).

$\mathbf{3Ag_2O . As_2O_3}$; hellgelbe Nadeln, zers. sich im Sonnenlicht unter Grünfärbung und Abscheidung von Ag_2O und Ag. KOH fällt beim Erw. Ag und Ag_2O im Verhältniss 4 : 1. NH_3 wirkt auf das trockene krystallin. Salz ähnlich, während es den frisch gefällten Niederschlag in Girard's $2Ag_2O . As_2O_3 + 4NH_3$ verwandelt (Reichard, B. **27**, 1019).

Silberorthosulfarsenit Ag_3AsS_3 (Proustit). Aus AgCl und As_2S_3 in den entsprechenden Verhältnissen. Spröde, röthlichschwarze, glänzende Masse. SG. 5,49 (Sommerlad, Z. anorg. Ch. **15**, 173). — Aus den Komponenten (Sommerlad, Z. anorg. Ch. **18**, 420).

Silbermetasulfarsenit $AgAsS_2$; nach: $3AgCl + 2As_2S_3 = 3AgAsS_2 + AsCl_3$; die Reaktion beginnt bei 170°. Röthlichschwarze krystallin. Masse, braunrothes Pulver; SG. 4,700; geht bei längerem Erh. in bedecktem Tiegel in Ag_3AsS_3 über: $3AgAsS_2 = As_2S_3 + Ag_3AsS_3$.

Silberpyrosulfarsenit $Ag_4As_2S_5$; nach $12AgCl + 5As_2S_3 = 3Ag_4As_2S_5 + 4AsCl_3$ bei vorsichtigem Erh. Glänzend schwarze, homogene Masse von muscheligem Bruch, SG. 4,886, Strich und Pulver dunkelroth. Erh. im H_2S-Strom liefert Ag_3AsS_3.

$\mathbf{Ag_5AsS_4}$ entsteht beim Zusammenschmelzen der Komponenten. Eisengraue, krystallin. Masse, Pulver schwarz; SG. 5,517. Ein eisenschwarzes Produkt derselben Zusammensetzung, SG. 5,547 entsteht nach: $15AgCl + 4As_2S_3 = 3Ag_5AsS_4 + 5AsCl_3$.

$\mathbf{Ag_{24}As_2S_{15}}$. Aus den Komponenten durch Zusammenschmelzen. Feinkrystallin., geschmeidige Masse von mattschwarzer Farbe, SG. 6,279 (Sommerlad, Z. anorg. Ch. **18**, 420).

Silber und Antimon.

Silberorthosulfantimonit Ag_3SbS_3. Aus $AgNO_3$ und überschüss. verd. K_3SbS_3-Lsg. (1/10 Mol. im L.). Amorpher, schwarzer Niederschlag; Konz. Lsg. des Sulfantimonits liefert einen schwarzen, gelb und krystallin. werdenden Niederschlag von der Zusammensetzung KAg_2SbS_3 (Pouget, C. r. **124,** 1518). Entsteht ferner auf trockenem Wege durch Erh. von AgCl und Sb_2S_3: $3\,AgCl + Sb_2S_3 = Ag_3SbS_3 + SbCl_3$. Dunkelbleigraue, ins Röthliche spielende Schmelze von strahligem Gefüge. Strich dunkelroth, SG. 5,76 (Künstlicher Pyrargyrit) (Sommerlad, Z. anorg. Ch. **15,** 173).

KAg_2SbS_3. Kann auch aus Ag_2S mit überschüss. K_3SbS_3 erhalten werden. K_2S und sied. H_2O zersetzen es nach: $3\,KAg_2SbS_3 = K_3SbS_3 + 2\,Ag_3SbS_3$ (Pouget l. c. Vergl. ausserdem C. r. **124,** 1578 und **129,** 103).

Silbermetasulfantimonit $AgSbS_2$ (Miargyrit). Aus AgCl und Sb_2S_3 nach: $3\,AgCl + 2\,Sb_2S_3 = 3\,AgSbS_2 + SbCl_3$. Stark glänzende, schwarze Masse von muscheligem Bruch und schwarzem Strich. SG. 5,20.

Ag_5SbS_4 (Sprödglaserz). Bildung nach $15AgCl + 4Sb_2S_3 = 3Ag_5SbS_4 + 5\,SbCl_3$ bei ca. 200°. Feinkrystallin., dunkeleisengraue Schmelze, gibt zerrieben ein schwarzes Pulver. SG. 6,100. — Entsteht auch aus Ag_2S und Sb_2S_3.

$Ag_{24}Sb_2S_{15}$ (Polyargyrit). Aus $12\,Ag_2S + Sb_2S_3$. Feinkörnige, geschmeidige, dunkeleisengraue Masse, SG. 6,500 (Sommerlad, Z. anorg. Ch. **18,** 420).

Silber und Kohlenstoff.

Silbercyanid.

AgCN.

AgCN löst sich in $(NH_4)_2S_2O_3$-Lsg. reichlich auf; bei langsamem Verdunsten der Lsg. resultiren gut ausgebildete, glänzende, in H_2O lösl. Kryst. von stark wechselnder Zusammensetzung, wahrscheinlich feste Lsgn. von AgCN in $(NH_4)_2S_2O_3$ (Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25,** 103).

AgCN . NH_3 (Isambert). Dissociirt unter Normaldruck bei 102° (Joannis und Croizier, C. r. **118,** 1149).

Doppelcyanide. Zur Thermochemie vergl. Berthelot (C. r. **128,** 630).

AgCN . KCN. Die Geschwindigkeit der Auflsg. von Ag in KCN-Lsg. ist proportional der Menge des O in der Lsg. und dem Zähigkeitskoeffizienten derselben (Maclaurin, Ch. N. **71,** 73).

$Ag(CN)_2K$ zers. sich mit AgCl in AgCN und KCl (Cohen, O. **18,** 61).

Silbercyanamid CN_2Ag_2 bildet sich aus Cyanamid und ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. (Lemoult, C. r. **125,** 782). Zur Darstellung erwärmt man trockenes KNO_2 mit KCN bei Gegenwart von $BaCO_3$, löst in

H_2O, fällt das CN mit $AgNO_3$ und durch neuerlichen Zusatz von $AgNO_3$ das CN_2Ag_2. Gelb, unlösl. in NH_3 (Tanatar, Ж. **25,** 342). Vollkommen unlösl. in kaltem, sehr wenig lösl. in warmem H_2O; zers. sich beim Erh. lebhaft, bereits unterhalb 200°. Beim Erh. unter Ausschluss von O tritt keine Veränderung ein. — Die Bildungswärme der festen Verbindung aus den Elementen beträgt — 52 Cal. (Lemoult l. c.).

Silberrhodanid AgCNS. Liefert mit $(NH_4)_2S_2O_3$ ein der entsprechenden Cl-Verbindung völlig analoges Doppelsalz

AgCNS . NH_4CNS . 4$(NH_4)_2S_2O_3$; schön ausgebildete, flächenreiche Kryst. (Rosenheim und Steinhäuser, Z. anorg. Ch. **25,** 103).

Acetylenverbindungen.

Aus verd. ammoniakalischer $AgNO_3$-Lsg. fällt C_2H_2 einen gelben Nied.; aus konz. Lsg. zuerst eine gelbe, käsige Substanz, die sich nach einiger Zeit in eine weisse, minder voluminöse Masse von etwas grösserem Ag-Gehalt verwandelt. Vom NH_3-Gehalt der Lsg. ist die Beschaffenheit des Nied. unabhängig. — Aus wäss. Lsg. von Ag-Acetat fällt C_2H_2 alles Ag, frei von Essigsäure. — Aus ammoniakal. AgCl-Lsg. gefälltes Acetylid ist frei von AgCl. Aus wäss. $AgNO_3$-Lsg. abgeschiedenes C_2Ag_2 enthält wechselnde Mengen $AgNO_3$, während der aus alkoh. Lsg. erhaltene Nied. gleich viel Ag als Nitrat und Acetylid enthält (Plimpton, Ch. N. **65,** 295). — Ueber die Einwirkung von Acetylen auf wäss. $AgNO_3$-Lsg. vergl. Chavastelon (C. r. **124,** 1364) und Arth (C. r. **124,** 1534).

Acetylensilber.

Silberacetylid Ag_2C_2.

Bildung und Darstellung. Die Reaktion: C_2H_2 (gel.) $+ 2(AgNO_3 . 2NH_3)$ (ges.) $= C_2Ag_2$ (gefällt) $+ 2NH_4NO_3$ (gel.) $+ 2NH_3$ (gel.) entwickelt bei 17° + 15,55 Cal., woraus die Bildungswärme des Acetylids aus C_2 und Ag_2 zu — 87,15 Cal. folgt (Berthelot und Delépine, C. r. **129,** 361). — Acetylendikarbonsaures Silber zerfällt äusserst leicht in CO_2 und Ag_2C_2: eine heisse, 5%ige Lsg. des Na-Salzes wird allmählich mit der berechneten Menge heisser, 10%iger $AgNO_3$-Lsg. versetzt. Unter stürmischer CO_2-Entwickelung fällt Ag_2C_2 als gelber, graustichiger Nied., Ausbeute quantitativ (Lossen, A. **272,** 139). — Zur Darstellung in kleinem Maassstabe (als Schulversuch) empfiehlt Brandstätter (Z. phys.-chem. Unterr. **10,** 140; Ch. C. **1897,** II, 92) die Einwirkung von CaC_2 auf mässig konz. wäss. $AgNO_3$-Lsg.: $CaC_2 + 2AgNO_3 = C_2Ag_2 + Ca(NO_3)_2$.

Formel. Da das Acetylensilber anfangs wasserfrei nicht erhalten werden konnte (Travers und Plimpton, Ch. N. **69,** 68), weisen die ersten dafür aufgestellten Formeln theils O- und H-, theils nur H-Gehalt auf [Berthelot: $(C_2Ag_2H)_2O$; Reboul: $(C_2AgH)_2Ag_2O$; Blochmann: $C_2H_2 . Ag_2O$; Miasnikow: $C_2H_2Ag_2$]. Liebermann und Damerow (B. **25,** 1096) leiteten aus der Analogie mit Phenylacetylensilber,

C_8H_5Ag, für das entsprechende Acetylenderivat die Formel C_2Ag_2 ab, deren Richtigkeit um dieselbe Zeit (Keiser (Am. **14,** 285) auf analytischem Wege erwies. Der durch Fällung erhaltene Nied. verliert sein H_2O sowohl an der Luft als bei 90° vollständig und enthält alsdann 89,31—89,62% Ag, während die Formel C_2Ag_2 89,99% Ag verlangt (Keiser l. c.; Berthelot und Delépine l. c.).

Eigenschaften. Schwärzt sich am Lichte schnell (Keiser). — Explodirt bei vorsichtigem Erh. im Vakuum mit kurzem Knall und röthlicher Flamme unter C-Abscheidung. Feuchtes C_2Ag_2 explodirt noch heftiger. HCl regenerirt C_2H_2, HNO_3 und H_2SO_4 zerstören vollständig unter starker Wärmeentwickelung, selbst Explosion (Berthelot und Delépine). — Konz. NH_3 ist ohne Einwirkung (Plimpton l. c.). —In hinreichend konz. KCN löst sich C_2Ag_2 unter C_2H_2-Entwickelung: $C_2Ag_2 + 4KCN + 2H_2O = 2(AgCN.KCN) + 2KOH + C_2H_2$ (Arth, C. r. **124,** 1534).

Doppelsalze.

Acetylensilber vermag Doppelverbindungen mit Ag-Salzen zu bilden, die sich (Berthelot und Delépine) von einem gemeinsamen Radikal C_2Ag_3 ableiten.

C_2Ag_3Cl entsteht beim Einleiten von wenig C_2H_2 in ammoniakal. Lsg. von frisch gefälltem AgCl, bis etwa ²/₃ desselben ausgefällt sind. — Weisser Nied. — Zers. mit HCl thermochemisch: $C_2Ag_3Cl + 2HCl$ (gel.) $= 3AgCl + C_2H_2$ (gel.) $+ 11,8$ Cal. Daher die Bildungswärme aus den Elementen — 56,4 Cal., aus C_2Ag_2 und AgCl + 1,75 Cal.

$C_2Ag_3Cl . C_2Ag_2$. Ammoniakalische, mit HCl bis zur Grenze der Lösl. des AgCl versetzte AgCl-Lsg. wird mit C_2H_2 ges. — Zitronengelber Nied., explodirt heftiger als der vorige. Zersetzungswärme mit HCl (zu 5AgCl und $2C_2H_2$) + 23,3 Cal.; hieraus ergibt sich die Bildungswärme aus den Elementen zu — 141,5 Cal. — Fortgesetzte Einwirkung von C_2H_2 verwandelt bei Gegenwart von überschüss. NH_3 in C_2Ag_2: $C_2Ag_3Cl.C_2Ag_2 + C_2H_2 + 2NH_3 = 3C_2Ag_2 + 2NH_4Cl$ (gel.) + 7,75 Cal.

C_2Ag_3J. Aus $C_2Ag_3NO_3$ und überschüss. KJ-Lsg. — Grüner, heftig detonirender Nied. — Zersetzungswärme der feuchten Substanz mit HCl + 13,85 Cal.; Bildungswärme aus den Elementen — 73,2 Cal.

$C_2Ag_3J . AgJ$. Eine Lsg. von AgJ in KJ-Lsg. wird durch C_2H_2 auch bei NH_3-Zusatz nicht gefällt. Bei Gegenwart von wenig KOH fällt ein gelber, unter Feuererscheinung schwach explodirender Nied. Die Zers. mit gel. HCl entwickelt + 12,65 Cal., die hieraus abgeleitete Bildungswärme (aus den Elementen) beträgt — 57,85 Cal.

$(C_2Ag_3) . SO_4 . Ag$. Aus überschüss. Ag_2SO_4-Lsg. mit C_2H_2 als weisser Nied. — Explodirt im Vakuum schwach: $C_2Ag_4SO_4 = Ag_4 + SO_2 + {}^2/_3(CO_2 + CO) + {}^2/_3 C$. — Bildungswärme aus gel. C_2H_2 und überschüss. Ag_2SO_4 + 21,2 Cal.; aus den Elementen + 83,3 Cal.; aus $C_2Ag_2 + Ag_2SO_4$ + 3,35 Cal.

$(C_2Ag_3)_2SO_4 + C_2Ag_3 . SO_4 . Ag$ entsteht bei länger fortgesetztem Einleiten von C_2H_2. — Gelblich.

$(C_2Ag_3)_2SO_4$. Aus dem Vorigen bei längerer Einwirkung von wäss. C_2H_2-Lsg. — Zers. sich mit 6 HCl unter Entwickelung von + 39,3 Cal.; Bildungswärme aus den Elementen + 2,8 Cal., aus festem Ag_2SO_4 und festem Acetylensilber (2 Mol.) + 10 Cal. (Berthelot und Delépine, C. r. **129**, 361). — Plimpton (Ch. N. **65**, 295) erhielt aus 0,2%iger Ag_2SO_4-Lsg. mit C_2H_2 $2C_2Ag_2 . Ag_2SO_4 . H_2O$.

$(C_2Ag_3) . NO_3$ $= C_2Ag_2 . AgNO_3$. Aus wässeriger oder ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. nach: $C_2H_2 + 3AgNO_3 = C_2Ag_2 . AgNO_3 + 2HNO_3$. Weitere Einwirkung von C_2H_2 verwandelt in C_2Ag_2 (Chavastelon, C. r. **124**, 1364). — Rein weiss und frei von P bei Verwendung von C_2H_2, das aus CaC_2 bereitet und mit $AgNO_3$ gewaschen wurde (Willgerodt, B. **28**, 2107).

Explodirt bei etwa 230°, durch Schlag und beim Zerreiben im Porzellanmörser. HCl entwickelt C_2H_2 (Willgerodt l. c.), HNO_3 zerstört vollständig (Berthelot und Delépine l. c.). — Gegen KCN-Lsg. verhält sich $C_2Ag_2 . AgNO_3$ wie C_2Ag_2 (Arth l. c.).

Thermochemische Daten. Bildung: C_2H_2 (Gas) + $3AgNO_3$ (verd.) = $(C_2Ag_3)NO_3$ (gefällt) + $2HNO_3$ (verd.) + 32,4 Cal. — C_2H_2 (gel.) + $3AgNO_3$ (verd.) ergibt + 27,1 Cal. — Daraus: Lösungswärme + 5,3 Cal.; Bildungswärme aus den Elementen — 54,3 Cal.; aus C_2Ag_2 und festem $AgNO_3$ + 4,15 Cal.; aus C_2Ag_2 und gel. $AgNO_3$ + 9,85 Cal. — Zersetzung: $(C_2Ag_3)NO_3$ + 3HCl (verd.) = 3AgCl + HNO_3 (verd.) + C_2H_2 (Gas) + 24,4 Cal. — $(C_2Ag_3)NO_3$ + $2NH_3$ (gel.) = C_2Ag_2 + $NO_3 . NH_3(NH_3Ag)$ (gel.) + 3,6 Cal. (Berthelot und Delépine).

Silber und Silicium.

Ein krystallinisches, etwas Ca enthaltendes **Silbersilicid** bildet sich beim Erh. eines Gemenges von Sand, Kohle, Kalk und Ag im elektrischen Ofen mit 240 Amp. und 20—30 Volt. Ritzt Glas, ist etwas geschmeidig, wird von 1 : 2 verd. HNO_3 nur wenig angegriffen (de Chalmot, Am. **18**, 95).

Silber und Metalle.

Silber und Blei.

Silberplumbit $Pb(O . Ag)_2$ entsteht aus alkal., mit genügender Menge NH_3 vers. Ag-Lsg. und stark überschüss. alkal. PbO-Lsg. bei langsamem Anwärmen. Hellbraune Nädelchen oder etwas dunklere flache, monokline Prismen mit starker Lichtbrechung und lebhaften Polarisationsfarben; zeigen farblosen Diamantglanz, gerade Auslöschung und sind nicht pleochroitisch; SG. 8,6. Beständig gegen Licht, färbt sich bei 140—150° grauschwarz, nimmt selbst oberhalb 300° nur wenig an Gewicht ab und zers. sich beim Schmelzen in PbO, 2 Ag und O; unlösl. in H_2O, NH_3, KOH; llösl. in verd. HNO_3, konz. H_2SO_4, HFl, HJ; gegen verd. HCl und H_2SO_4 sehr beständig; wird aus essigsaurer Lsg. durch KOH als gelbes Pulver gefällt; nach dem Zerreiben olivengrün, Strich schwarz (Bullnheimer, B. **31**, 1287).

Silbermetaplumbat Ag_2PbO_3 entsteht aus feingebeuteltem Calciummetaplumbat und überschüss. $AgNO_3$-Lsg. Anfangs weiss, wird es bald sammtschwarz und krystallin. und besitzt alsdann die Zusammensetzung $(Ag_2PbO_3)_4 . Ag_2O$; 5%iges NH_3 extrahirt daraus Ag_2O. — Mit HCl erwärmt gibt es unter Cl-Entwickelung quantitativ AgCl (Grützner und Höhnel, A. P. **233,** 512).

Silberlegirungen.

Ag und **Zn.** Ein in sehr verd. Ag-Lsg. (zweckmässig nimmt man mit H_2SO_4 schwach angesäuerte Ag_2SO_4-Lsg.) getauchter Zn-Stab umkleidet sich ohne H-Entwickelung mit einem flockigen, schwarzen, aus Ag und Zn in wechselnden Verhältnissen bestehenden Nied., dessen Menge zunimmt, bis fast alles Ag ausgefällt ist. Der Nied. nimmt beim Drücken mit einem Achatpistill weissen Metallglanz an, ist also offenbar eine Legirung. — Konz. $AgNO_3$-Lsg. verwandelt in weisses, kryst. Ag, weshalb die Substanz in konz. Lsgn. überhaupt nicht entsteht. Aehnlich verhält sich die Legirung gegen Lsgn. anderer elektronegativer Metalle, z. B. Cu, Au. — Luftsauerstoff oxydirt träge; schwach saures H_2O_2 löst Zn, weisses, kryst. Ag bleibt zurück. Br verwandelt in $ZnBr_2$, Ag und AgBr, Chromsäure in lösl. Zinkchromat und schwerlösl. Silberchromat (Mylius und Fromm, B. **27,** 630).

Ag und **Cd.** Eine aus Ag und Cd bestehende Legirung bildet sich aus ges. Ag_2SO_4-Lsg. und metall. Cd als lockerer, schwarzer Nied.; sie reagirt ähnlich, aber träger als die eben beschriebene Zn-Legirung (Mylius und Fromm l. c.). — Aus ähnlichen Beobachtungen schliesst Senderens (Bl. [3] **15,** 241; Z. anorg. Ch. **15,** 476) auf die Existenz einer Verbindung $AgCd_3$.

Ag und **Pb.** Eine ähnliche Legirung bildet sich auch aus Pb und Ag, ist aber schwer zu isoliren, da fast gleichzeitig kryst. Ag abgeschieden wird (Mylius und Fromm l. c.).

Ag und **Cu.** Ag_3Cu_2 existirt nach Osmond (C. r. **124,** 1094) nicht. Eine Cu-Ag-Legirung kann auf nassem Wege nicht erhalten werden (Mylius und Fromm).

Stritar.

Quecksilber.

i. AG. 198,8; d. AG. 200,3.

Reinigung. Durch Destillation gelingt es Hg nur dann rein zu erhalten, wenn Stossen und Spritzen vermieden wird; selbst dann werden etwa vorhandene trockene Metalloxyde spurenweise mitgerissen; zweckmässig arbeitet man im Vakuum. Zur vorherigen Reinigung auf nassem Wege eignet sich am besten eine saure Lsg. von $Hg(NO_3)_2$. — Spuren fremder Metalle lassen sich mit Hülfe eines Hg-Zn-Elementes bestimmen (Hulett, O. **33,** 611).

Eigenschaften. Härte 1,5 nach der Skala von Mohs (Rydberg, O. **33,** 353).

Dampfdruck bei	15^0	$56{,}3^0$	$98{,}8^0$
beobachtet	0,00081	0,01801	0,26305
nach Hertz berechnet	0,00082	0,01998	0,26716
„ Hagen „	0,0195	0,04854	0,200

(Pfaundler, P. A. [2] **63,** 36).

Eine neue Tabelle über die spezifische Wärme des Hg zwischen 0^0 und 30^0 geben Bartoli und Stracciati (G. **25,** I, 380). — Ueber die verschiedenen Spektren des Hg vergl. Eder und Valenta (P. A. [2] **55,** 479). — Brechungsexponent für die Linie H_α in Salzlsgn. 2,30 (van Aubel, O. **30,** 565). — Flüss. und festes Hg zeigen bei sehr kleinem T.-Koeffizienten grosse Verschiedenheit der Leitfähigkeit; da dies nur von Legirungen bekannt ist, hält Liebenow (Z. f. Elektrochemie **4,** 515) flüss. Hg für eine Legirung aus mehr- und einatomigen Hg-Molekülen, mit einatomigen im Ueberschuss.

Dissociationswärme $Hg_2 = 2\,Hg - 446$ Cal. (berechnet) (Vaubel, J. pr. [2] **55,** 542). — Ionisirungswärme $-20{,}5$ Cal. (Ostwald, O. **11,** 501).

AG. (elektrolytisch bestimmt) i. = 199,985 (Hardin, Am. Soc. **18,** 990). — Atommagnetismus $k = -0{,}030 \cdot 10^{-6}$ (St. Meyer, M. **20,** 369). — Dampfdichte in N-Atmosphäre bei 448^0 entspricht Hg (Baker, Proc. Ch. Soc. **16,** 68).

Werthigkeit. Das Mercuroion ist, wie die Messungen elektromotorischer Kräfte (Nernst, O. **34,** 129; Goodwin, O. **13,** 577) gezeigt haben, unbedingt einwerthig (Ostwald, O. **15,** 500).

Chemisches Verhalten. Mit ganz reinem Cl reagirt Hg wahrscheinlich nur äusserst langsam (Shenstone und Beck, Ch. N. **67**, 116). Von 99,2%iger H_2SO_4 wird Hg bereits bei gew. T. angegriffen (Baskerville und Miller, Ch. N. **77**, 191), dagegen nicht von der das gleiche SG. 1,84 zeigenden 95,6%igen H_2SO_4, wie solche in den Nitrometern angewendet zu werden pflegt (Pitman, Am. Soc. **20**, 100). — Die reduzirende Wirkung von Hg-Kathoden in schwefelsaurer Lsg. kann zur elektrolytischen Reduktion organischer Verbindungen, z. B. von Aceton zu Isopropylalkohol Verwendung finden (Tafel und Schmitz, Z. f. Elektrochemie **8**, 281). — Ueber die Einwirkung von ganz konz. H_2SO_4 auf Hg bei gew. T. vergl. Berthelot (C. r. **125**, 749). — Von schmelzendem $(NH_4)_2SO_4$ und $NH_4 . NO_3$ wird Hg langsamer angegriffen als Ag (Hodgkinson und Bellairs, Ch. N. **71**, 280). — Ueber das eigenthümliche Verhalten von Hg in einer salpetersauren $K_2Cr_2O_7$-Lsg. vergl. Bernstein (Pflüger's Archiv **80**, 628).

Physiologisches Verhalten. Die Hg-Vergiftung äussert sich an Pflanzen in Wachsthumsstillstand und Absterben der chlorophyllhaltigen Pflanzentheile (Dafert, Z. f. landw. Versuchsw. Oest. **4**, 1).

Kolloidales Quecksilber. Zur Darstellung wird in die verd. Lsg. von $Sn(NO_3)_2$ eine stark verd. Lsg. von $HgNO_3$, $Hg(NO_3)_2$ oder Mercuriacetat eingegossen [Verhältniss $2(HgNO_3 + 2H_2O)$ zu $Sn(NO_3)_2$ mit ziemlich bedeutendem Ueberschuss des letzteren]. Aus der tiefbraunen Flüss. wird das kolloidale Hg mit konz. Ammoniumcitratlsg. ausgesalzen; den in der nunmehr schwarzen Flüss. vertheilten schwarzen Niederschlag lässt man nach dem vorsichtigen Neutralisiren mit NH_3 absitzen, hebert die überstehende Flüss. ab, trocknet auf poröser Thonplatte, dann im Vakuum über H_2SO_4. — Silberglänzende, in H_2O mit tiefbrauner Farbe lösl. Stücke, mit etwas kolloidaler Zinnsäure verunreinigt (Lottermoser, J. pr. [2] **57**, 484; **59**, 489). — Im elektrischen Lichtbogen unter H_2O zerstäubt Hg zu einer grauen Flüss., die indessen bereits nach einigen Stunden Hg-Schlamm absetzt (Bredig, Z. angew. Ch. **1898**, 951). — Kolloidales Hg wird zu Heilzwecken (Lottermoser, Therap. Monatsh. **13**, 159) technisch dargestellt, vergl. Patentbl. **20**, 411 (D.R.P. 102958, Ch. C. **1899**, II, 159). — Ueber käufliches kolloidales Hg vergl. Höhnel (Ph. Z. **43**, 868).

Salze des Quecksilbers.

Mercurisalze, in kalter wäss. Lsg. mit Hg geschüttelt, gehen leicht in Mercuroverbindungen über. Die letzteren sind gegen Luftsauerstoff bei gew. T. wenig empfindlich, es findet nicht Oxydation, sondern Dissociation statt. Nur Hg_2O ist oxydabel. Leichter erfolgt die Oxydation beim Erw. der feuchten oder in H_2O gel. Salze auf 150°. Mercuronitrat geht hierbei, auch in CO_2-Atmosphäre, in Mercurinitrat und Mercurinitrit über; die N_2O_3 beschleunigt den Prozess (Hada, Ch. N. **76**, 277). — Mercurisalze werden in alkal. Lsg. durch H_2O_2 zu Hg, in neutraler Lsg. zu Mercurosalz reduzirt, sofern Seignettesalz zugegen ist. In ammoniakal. Lsg. erfolgt die Reduktion nur bei Gegenwart von Weinsäure quantitativ (Kolb, Ch. Z. **25**, 21). — Ueber

das Gleichgewicht zwischen Mercuro- und Mercuriion vergl. Abel (Z. anorg. Ch. **26,** 361), über Reaktionen in Acetonlsg. Eidmann (Ch. C. **1899,** II, 1014).

Quecksilber und Sauerstoff.

Quecksilberoxydul, Mercurooxyd Hg_2O entsteht bei der Elektrolyse von KNO_3-Lsg. mit Hg als Anode (Lorenz, Z. anorg. Ch. **12,** 436). — Die Bildungswärme des festen Oxyduls aus flüss. Hg und O-Gas beträgt + 22,17 Cal. (Varet, C. r. **120,** 1054).

Quecksilberoxyd, Mercurioxyd HgO. Käufliches rothes HgO ist häufig mit Hg_2O verunreinigt (Patein, J. ph. [5] **28,** 390). — Bildungswärme aus den Elementen + 21,3 Cal. (Varet, C. r. **120,** 620), + 21,5 Cal. (Varet, C. r. **120,** 921).

Beim Uebergang von gelbem HgO in rothes findet keine Wärmetönung statt, weshalb beide Modifikationen bei gew. T. beständig sind (Varet, C. r. **120,** 622, 1114. — Varet's Versuche beweisen, dass gelbes und rothes HgO gleiche Gesammtenergie besitzen; dass auch ihre freie Energie gleich ist, ergibt sich aus dem Umstande, dass die elektromotorische Kraft der Kette: Hg | rothes HgO in Kalilauge | gelbes HgO in Kalilauge | Hg kleiner als 0,001 Volt (Empfindlichkeit des Messapparates) gefunden wurde, sowie aus dem gleichen Verhalten beider Formen gegen KBr- und KJ-Lsg.; sie sind daher nur der Korngrösse nach verschieden, etwa wie kryst. und gepulvertes $K_2Cr_2O_7$, somit nicht isomer, sondern identisch (Ostwald, O. **18,** 159). — Glazebrook und Skinner (Phil. Trans. **183,** 367) fanden die elektromotorische Kraft des Gouy-Elementes (Hg — HgO — 10%ige $ZnSO_4$-Lsg. — Zn) bei 12° mit rothem Oxyde zu 1,384 Volt, mit gelbem zu 1,391 Volt, also 7 Millivolt höher. Sorgfältig ausgeführte Messungen an reinem Materiale haben indessen eine wesentlich geringere Potentialdifferenz (bei 25,0° bloss 0,685) Millivolt ergeben, doch beweist schon dieser kleine Unterschied die Verschiedenheit beider Modifikationen (Cohen, O. **34,** 69). Ein zwingender Grund zu diesem Schlusse liegt nach Ostwald (O. **34,** 495) nicht vor. Die Potentialdifferenz beruht hier auf der grösseren Lösl. der feinkörnigen gelben gegenüber der grobkörnigen rothen Form, die durchaus nicht vereinzelt dasteht, wiewohl der Einfluss der Korngrösse auf die Lösl. bisher nur qualitativ bekannt war (Vergröberung des Kornes von Nied. bei längerem Stehen). Aus Cohens Messungen folgt nun der Unterschied in den Konz. des Hg-Ions in den entstandenen Lsgn. zu 5,3 %, während der Versuch (Bestimmung des Gleichgewichtes zwischen HgO und KBr-Lsg.) 7 % ergab. Bei Verwendung von besonders fein gepulvertem rothem HgO wurde das Gleichgewicht mit der gelben Form nicht nur — von beiden Seiten — erreicht, sondern sogar überschritten. Aehnlich verhalten sich andere Stoffe bei verschiedenen Korngrössen, die Differenzen sind allerdings wesentlich geringer (Ostwald l. c.). — In Uebereinstimmung hiermit fanden Koster und Stork (R. **20,** 394) das Verhalten der beiden Modifikationen gegen Oxalsäure nur quantitativ verschieden; auch hier war der Unterschied um so geringer, je feiner das rothe HgO

gepulvert worden war. — Eine Umwandlung während des Zerreibens ist nicht wahrscheinlich (Ostwald).

Dissociationsdruck bei 500° 985 mm; 520° 1392 mm; 580° 3610 mm; 610° 5162 mm (Pélabon, C. r. **128,** I, 825).

Ueber die Verwendung von HgO in der Analyse vergl. Smith und Heyl (Z. anorg. Ch. **7,** 82).

Kolloidales Quecksilberoxyd (oder **-hydroxyd**). Die Mercurisalze der Protalbin- und Lysalbinsäure (Paal, B. **35,** 2195) geben mit NaOH gelbe, in dicker Schicht undurchsichtige Lsgn., aus denen H_2S oder $(NH_4)_2S$ kein Hg fällt. Hydrazinhydrat reduzirt unter N-Entwickelung sofort zu Hg. Nach dem Ansäuern mit Essigsäure oder HCl enthält sowohl der Nied., als das Filtrat Hg, letzteres als Acetat oder Chlorid; von einer organischen Bindung des Hg kann also nicht die Rede sein. Bei der Dialyse gegen H_2O geht anfangs auch etwas Hg durch die Membran, nach 2—3maligem Wechsel des H_2O hingegen nicht mehr.

Die hellgelbe Farbe der Lsgn. und ihre Durchsichtigkeit in relativ dicker Schicht lässt vermuthen, dass das Hg darin nicht als Oxyd, sondern als Hydroxyd gelöst sei (Paal, B. **35,** 2219).

Quecksilber und Halogene.

Ueber die Löslichkeit von Hg-Halogeniden in organ. Solventien vergl. Šulc (Z. anorg. Ch. **25,** 399).

Kolloidale Quecksilberhalogene werden auf analogem Wege wie kolloidales Halogensilber erhalten. Setzt man zu kolloidaler Hg-Lsg. Cl-Wasser, so wird die Flüss. unter Bildung von kolloidalem HgCl milchweiss, bei weiterem Zusatz wieder klar, indem $HgCl_2$ entsteht. Ebenso wirkt Bromwasser, nicht aber Jodlsg. (Lottermoser, J. pr. [2] **57,** 484).

Quecksilber und Chlor.

Quecksilberchlorür.

Mercurochlorid HgCl oder Hg_2Cl_2.

Bildung. Ein Gemenge von HCl + O wirkt auf Hg bereits bei Zimmer-T. unter Bildung von HgCl und Oxychlorid, z. B. beim Aufbewahren von HCl über Hg unter Mitwirkung der an den Glaswänden haftenden Luftblasen. Die Reaktion ist stark exothermisch (+ 87,6 Cal.) und wird durch H_2O nicht beeinträchtigt (Berthelot, C. r. **125,** 746). — Die Bildungswärme des festen Hg_2Cl_2 aus flüss. Hg- und Cl-Gas beträgt + 62,63 Cal. (Varet, C. r. **120,** 1054).

Eigenschaften. 1 L. H_2O löst bei 18° 0,0031 g Hg_2Cl_2 (Kohlrausch und Rose, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1893,** 275). — Bei gew. T. löst sich Hg_2Cl_2 nicht merklich in CS_2 (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6,** 255).

Hg_2Cl_2 ist nach Senarmont der am stärksten doppeltbrechende Körper. Für die

Li-Linie $\omega = 1,95560$, $\varepsilon = 2,6006$
Na „ $\omega = 1,97325$, $\varepsilon = 2,6559$
Tl „ $\omega = 1,99085$, $\varepsilon = 2,7129$

(Dufet, Bull. Soc. Franc. Minéral. **21**, 90).

MG. Bei 37° gibt Hg_2Cl_2 (entgegen den Angaben von Piccardi) nicht einmal Spuren von Hg aus (Soave, Giorn. Farm. Chim. **50**, 433). Das Verhalten bei höheren T. ist noch nicht vollkommen sichergestellt. Nach Baker (Proc. Ch. Soc. **16**, 68) scheint es bei 448° nicht zu zerfallen, nach Harris und Meyer hingegen findet Dissociation statt und kann man die Produkte, $HgCl_2$ und Hg, durch Diffusion trennen (B. **27**, 1482). Fileti (G. **11**, 341; J. pr. [2] **50**, 222; **51**, 197) fand die D. in einer Atmosphäre von $HgCl_2$-Dampf, wobei die Dissociation verhindert ist, entsprechend HgCl. Vergl. dagegen Meyer (B. **27**, 3143; **28**, 364). — Die Formel wird am besten HgCl geschrieben; vergl. Ostwald (O. **15**, 500).

Ag wirkt bei 0,01 mm Druck bereits bei 130°, sehr deutlich bei 260° ein: $Hg_2Cl_2 + 2Ag = 2AgCl + Hg_2$ (Colson, C. r. **129**, 825).

Ueber die Umwandlung von HgCl in $HgCl_2$ und Hg durch Alkali- und Erdalkalichloride (Hauptwerk II, 2, 847—848) vergl. auch Richards (O. **24**, 93), sowie Richards und Archibald (O. **45**, 385).

Silbermercurochlorid $AgHgCl_2$ bildet sich aus konz. Sublimatlsg. und reduzirtem Ag, z. B. beim Verstärken photographischer Platten; weisse Substanz, SG. 6,495, während sich für ein Gemisch von AgCl und HgCl das SG. 6,618 berechnet. — NH_4Cl zerlegt die Doppelverbindung nach: $3AgHgCl_2 = Ag + Hg + 2AgCl + 2HgCl_2$, ähnlich wirkt KCl.

KCN reagirt nach: $3AgHgCl_2 + 8KCN = Ag + Hg + 2KAg(CN)_2 + 2Hg(CN)_2 + 6KCl$, doch scheidet sich mehr Hg und weniger Ag aus. $KAg(CN)_2$ wirkt gleichfalls zers.: $HgAgCl_2 + KAg(CN)_2 = Ag + AgCl + Hg(CN)_2 + KCl$; $AgCl + KAg(CN)_2 = KCl + 2AgCN$. NH_3 verwandelt in zwei schwarze Substanzen, vielleicht $NH_2 . AgHgCl$ und $NHAgHg_2Cl$, 2%ige NaOH unter Schwärzung in Ag_2O, Hg_2O und AgCl. Na_2CO_3 entzieht auch das an Ag gebundene Cl, aus dem Rückstand kann durch verd. HNO_3 Ag und Hg ausgezogen werden. Konz. HCl zers. beim Erh. in Hg, $HgCl_2$ und 2AgCl. Ferrooxalat reduzirt zu Metallen, Na_2SO_3 reagirt unter Schwärzung nach: $4AgHgCl_2 + 7Na_2SO_3 + xNa_2SO_3 = Ag_2 + Hg + Ag_2SO_3 . xNa_2SO_3 + 3Na_2Hg(SO_3)_2 + 8NaCl$. $Na_2S_2O_3$ wirkt genau so wie NH_4Cl (Chapman Jones, Ch. Soc. Ind. **12**, 983).

Quecksilberchlorid.

Mercurichlorid $HgCl_2$.

Bildung. HCl treibt aus $HgSO_4$ alle H_2SO_4 aus unter Bildung des Chlorides (Varet, C. r. **119**, 684). — Die Bildungswärme aus den Elementen beträgt + 49,8 Cal. (Varet, C. r. **120**, 620); + 53,3 Cal. (Varet, C. r. **120**, 921).

Eigenschaften. Aus seiner unter Druck bei 200° ges. wäss. Lsg. kryst. $HgCl_2$ in 1—3 cm grossen Tafeln (Arctowski, Z. anorg. Ch. **10**, 27). — Eine Grenz-T. für die Flüchtigkeit des $HgCl_2$ existirt nicht, da die Linie für die relative Flüchtigkeit sich asymptotisch der Temperaturaxe nähert. In der Praxis kann man indessen annehmen, dass $HgCl_2$ unterhalb + 15° C. nicht flüchtig ist (Arctowski, Z. anorg. Ch. **7**, 167).

Leitfähigkeit wäss. Lsgn. $\mu_{32} = 2{,}18$; $\mu_{64} = 3{,}32$; $\mu_{128} = 5{,}10$; die Leitfähigkeit des H_2O ist nicht abgerechnet (Ley und Kissel, B. **32**, 1357). — Frisch gel. $HgCl_2$ wird durch Thierkohle ziemlich schnell, aber nicht vollständig absorbirt (Oechsner de Coninck, C. r. **130**, 1627). — 100 g der ges. Lsg. in CS_2 enthalten bei 8° 0,03 g $HgCl_2$ (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6**, 255, 260). — 100 Mol. Essigäther lösen bei 0° 15,4 Mol., bei 13° 15,9, bei 30° 16,0, bei 40,5° 16,1, bei 50,2° 16,3 Mol. $HgCl_2$ (Linebarger, Am. **16**, 214).

MG. in Aceton von Dutoit und Friderich (Bl. [3] **19**, 334) normal gefunden; nach Kahlenberg und Lincoln (Journ. of Phys. Chem. **3**, 12) wirkt zwar Aceton auf Chloride dissociirend, die von Jones (O. **31**, 119) modifizirte Beckmann'sche Siedemethode ergibt aber dem normalen Werthe 271,2 entsprechende, mit dem Grade der Verd. nicht merklich variirende Zahlen; auch ist die Leitfähigkeit der Lsg. nur sehr gering (Jones, Am. **27**, 16). — Das MG. in Urethan entspricht $HgCl_2$ (Castoro, G. **28**, II, 317).

Ueber die Beständigkeit und die Konservirung von verd. wäss. $HgCl_2$-Lsgn. vergl. Vignon (C. r. **117**, 793), Tanret (C. r. **117**, 1081) und Burcker (C. r. **118**, 1345; **119**, 340). Zusatz von 1% HCl oder Weinsäure wirkt konservirend (Burcker, Ph. Z. **40**, 234).

$HgCl_2$ wird durch H_2O_2 in alkal. Lsg. quantitativ zu HgCl reduzirt (Kolb, Ch. Z. **25**, 21). SO_2 verwandelt gleichfalls in HgCl:

$$SO_2 + 2\,HgCl_2 + 2\,H_2O = H_2SO_4 + 2\,HCl + 2\,HgCl$$

(Vitali, Boll. Chim. Farm. **1894**, Nr. 9; Ap. Z. **9**, 449). Ueber die Reduktion von $HgCl_2$ durch Oxalsäure vergl. Kastle und Beatty (Am. **24**, 182). — $Na_2S_2O_3$ erzeugt einen weissen, im Ueberschuss unlösl., sich damit schwarz färbenden Niederschlag (Archetti, Boll. Chim. Farm. **39**, 699).

Ueber die Giftwirkung des $HgCl_2$ vergl. auch Clark (Journ. of Phys. Chem. **5**, 289).

Basische Salze. $HgCl_2$ erleidet in wäss. Lsg. hydrolytische Dissociation, obwohl die Reaktion $HgCl_2$ gel. + H_2O flüss. = HgO + 2 HCl — 19,4 Cal. endothermisch ist. Bei Gegenwart von $CaCO_3$, das die freiwerdende HCl bindet, schreitet die Hydrolyse immer weiter fort, so dass schliesslich gelbe basische Chloride auskryst.: **$2\,HgCl_2 . HgO$** (bei gew. T.); **$HgCl_2 . 3\,HgO$** (bei 80°); **$HgCl_2 . 4\,HgO$** (bei 100°; in kleiner Menge bereits bei gew. T.). Die Oxychloride werden durch H_2O in $HgCl_2$ und HgO zers. Beim Erh. von $HgCl_2$ und H_2O im Rohr auf 210° bildet sich ein schwarzes Oxychlorid in beträchtlicher Menge (Arctowski, Z. anorg. Ch. **9**, 178). — Tarugi (G. **31**, II, 313) erklärt alle bisher beschriebenen Oxychloride für Gemenge von unbestimmter chemischer Zusammensetzung. Dagegen liefert die Einwirkung von reinem, weissem Marmor von zuckerartiger Struktur — andere

Varietäten eignen sich hierzu nicht — auf $HgCl_2$ folgende Oxychloride: **$HgCl_2 . 3HgO$** (siehe auch oben) entsteht bei Verwendung von ges. $HgCl_2$-Lsg.; kleine, gelbe Kryställchen. **$HgCl_2 . 2HgO$**; die ges. $HgCl_2$-Lsg. wird mit dem doppelten Vol. H_2O verd.; sehr feine, schwarze, bis 1 cm lange Kryst. **$HgCl_2 . HgO$**; die Lsg. wird mit dem dreifachen Vol. H_2O verd.; sehr dünne, rothe Kryst. — Alle drei zeigen völlig gleiches chemisches Verhalten.

$HgCl_2 . 2HgO . \frac{1}{2}H_2O$ fällt aus dissociirter $HgNO_2$-Lsg. nach dem Ausfällen des Mercurosalzes mit NaCl beim freiwilligen Verdunsten als orangerother, krystallin. Niederschlag (P. C. Rây, Proc. Ch. Soc. **15,** 103; A. **316,** 250).

Doppelchloride.

$HgCl_2 . 2LiCl$. Lange, hygroskopische Nadeln (Harth, Z. anorg. Ch. **14,** 323).

Ueber die thermischen Verhältnisse der Doppelchloride vom Typus $HgCl_2 . MeCl_2 + nH_2O$ vergl. Varet (C. r. **123,** 421).

$3HgCl_2 . MgCl_2 + 6H_2O$ (Bonsdorff).

$3HgCl_2 . SrCl_2 + xH_2O$. Haarfeine Nadeln.

$3HgCl_2 . BaCl_2 + 8H_2O$. Weniger lösl. als die anderen Doppelsalze (Swan, Am. **20,** 613).

$HgCl_2 . ZnCl_2$. Weisse, fettige Schuppen.

$HgCl_2 . CuCl_2$. Kurze, grünlichblaue Nadeln (Harth l. c.).

$HgCl_2 . 2PbO . 2H_2O$. Aus $PbCl_2$-Lsg. mit frisch gefälltem HgO als weisser Niederschlag (Mailhe, C. r. **132,** 1560).

Tetracuprihydrat und CuO reagiren auf $HgCl_2$- und $HgBr_2$-Lsg. nicht; das blaue Hydrat $Cu(OH)_2$ erzeugt mit $HgCl_2$-Lsg. in der Siedehitze amorphes, grünes **$HgCl_2 . 3CuO . H_2O$** (Mailhe, C. r. **133,** 226).

Mercuroperchlorat $(HgClO_4)_2 . 4H_2O$ bildet sich aus dem Mercurisalz beim Schütteln mit Hg. — Zeigt keinen S. Die Kryst. dekrepitiren bei 100°, sind aber noch vollkommen lösl. Bei 150° bildet sich basisches Salz, Perchlorat und Chlorid, die Kryst. werden undurchsichtig. Bei 200° entweichen weisse, Chlorid enthaltende Dämpfe. — Bei 444° tritt langsamer Zerfall ein.

Mercuriperchlorat $Hg(ClO_4)_2 . 6H_2O$. Zur Darstellung behandelt man HgO mit so viel wäss. $HClO_4$, bis Trübung eintritt. Schlanke, rechtwinkelige Prismen; bildet leicht basisches Salz. In der wäss. Lsg. erzeugt Alkoh. einen orangefarbenen Niederschlag, hauptsächlich HgO. S. 34° (an trockener Luft); bei 120° entweichen weisse Dämpfe von H_2O und $HClO_4$; bei 150° entsteht nach längerer Zeit eine weisse, amorphe Masse, die erst bei hoher T. zerfällt und durch H_2O in HgO und Perchlorat gespalten wird, wahrscheinlich nach:

$$3[Hg(ClO_4)_2 . 6H_2O] = O_2Hg_3(ClO_4)_2 + 4HClO_4 + 16H_2O$$

(Chikashigé, Journ. of the College of Science, Imp. Univ. Japan. **9,** I, 77).

Quecksilber und Brom.

Quecksilberbromür, Mercurobromid HgBr oder Hg_2Br_2. Die Bildungswärme des festen Salzes Hg_2Br_2 aus flüss. Hg und flüss. Br beträgt + 49,05 Cal. (Varet, C. r. **120**, 1054).

Quecksilberbromid.

Mercuribromid $HgBr_2$.

Bildungswärme aus den Elementen + 40,6 Cal. (Varet, C. r. **120**, 921). — Leitfähigkeit $\mu_{128} = 1{,}3$ (Ley und Kissel, B. **32**, 1357). In wäss. Lsg. ist $HgBr_2$ ähnlich wie $HgCl_2$, jedoch in weit geringerem Maasse, hydrolytisch gespalten (Arctowski, Z. anorg. Ch. **9**, 178). — 100 Thle. der ges. Lsg. in CS_2 enthalten bei 8^0 0,122 g $HgBr_2$ (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6**, 255, 260).

Doppelsalze.

$HgBr_2 . 2KCl$. Sowohl aus $HgBr_2$ und KCl als aus $HgCl_2$ und KBr. Lange, seidenglänzende Nadeln; wird durch H_2O zers. (Harth, Z. anorg. Ch. **14**, 323).

$HgBr_2 . ZnO . 8H_2O$. Aus $ZnBr_2$-Lsg. mit HgO. Monokline, farblose Prismen (Mailhe, C. r. **132**, 1273).

$HgBr_2 . CuO . 3H_2O$. Aus $CuBr_2$-Lsg. mit HgO. Kleine, grüne, quadrat. Tafeln (Mailhe l. c.).

Ueber die thermochemischen Verhältnisse der Doppelbromide vergl. auch Varet (C. r. **123**, 497).

Quecksilber und Jod.

Quecksilberjodür.

Mercurojodid HgJ oder Hg_2J_2.

Darstellung. Reines, gelbes, von HgJ_2 und Hg freies HgJ erhält man aus verd., HNO_3 enthaltender $HgNO_3$-Lsg. mit KJ unter Umrühren als anfangs grauen, dann grüngelben, endlich lebhaft gelben Niederschlag, der im Dunkeln zu dekantiren und zu trocknen ist. Auf anderem Wege bereitete grünliche Produkte enthalten stets Hg (François, J. ph. [6] **6**, 529). Aus dem bei der Darstellung von Nitroäthan und Aethylnitrit mit $Hg_2(NO_3)_2$ und CH_3J hinterbleibenden Rückstand erhält man Hg_2J_2 durch Sublimation bei 190 bis 210^0 als krystallin. Tafeln von zitronengelber bis dunkelbrauner Farbe (Ray, Proc. Ch. Soc. **15**, 239). Direkt kryst. fällt Hg_2J_2 aus kalt ges. $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. beim Schütteln mit CH_3J oder C_2H_5J (Bodroux, C. r. **130**, 1622). — Nessler's Reagens greift Hg unter Bildung von Hg_2J_2 an (François, J. ph. [6] **10**, 16).

Eigenschaften. Die Bildungswärme der gelben amorphen Form aus flüss. Hg und festem J beträgt + 28,85 Cal., der gelb-

grünen amorphen Form + 28,55 Cal., die Uebergangswärme grün zu gelb + 0,3 Cal. (Varet, C. r. **120,** 1054).

In CS_2 ist Hg_2J_2 bei gewöhnlicher T. sehr wenig lösl. (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6,** 255).

Hg_2J_2 zers. sich unter dem Einflusse von KJ in HgJ_2 und Hg unter Bildung eines gelbgrünlichen Pulvers. Die Reaktion ist umkehrbar (François l. c.). — Auch durch sied. Alkoh. wird Hg_2J_2 theilweise in HgJ_2 und Hg verwandelt, die quantitative Trennung von HgJ_2 und Hg_2J_2 ist daher nicht genau (François, C. r. **121,** 888). — Ueber die Einwirkung von Phenol und Anilin auf Hg_2J_2 vergl. François (C. r. **121,** 768; J. ph. [6] **3,** 49).

Quecksilberjodid.

Mercurijodid HgJ_2.

Bildung. HgJ_2 entsteht nahezu quantitativ aus $HgCl_2$ und CH_3J in äther. Lsg. vermöge des nascirenden J; freies J ist unter diesen Bedingungen wirkungslos (Schuyten, Ch. Z. **19,** 1683). Auf nassem Wege kann HgJ_2 direkt kryst. auch aus Mercuriacetat und CH_3J erhalten werden (Bodroux, C. r. **130,** 1622).

Eigenschaften. Aus CH_2J_2 kryst. HgJ_2 bei genügend hoher T. in schönen, centimeterlangen Nadeln der gelben, bei niedriger in der rothen Modifikation (Retgers, Z. anorg. Ch. **3,** 252). Dämpfe von HgJ_2 bilden stets diejenigen Kryst., die sie antreffen; sonst bildet gelbes HgJ_2 immer gelbe Kryst., rothes nur bei T. zwischen 25 und 116,5° (Gernez, C. r. **128,** 1516). Umwandlungspunkt 126° (Gernez, C. r. **129,** 1234); 128° (Kastle und Reed, Am. **27,** 209); 129,5° (Reinders, O. **32,** 507). — In Dampfform und in Lsg. scheint HgJ_2 nur in der gelben Modifikation zu existiren und zwar ist diese mit der festen gelben Form entweder identisch oder polymer (Kastle und Clark, Am. **22,** 473).

Die Lsg. enthält nur das gelbe Jodid. — Zwischen der gelben Form und ihrer ges. Lsg. in Amylalkohol ist ein Gleichgewicht unterhalb des Umwandlungspunktes nicht möglich. — In Naphthalin löst sich das gelbe Jodid schneller als das rothe; die rothe Form ist unlösl. und wird beim Lösungsvorgange erst in die gelbe verwandelt. — Die Beständigkeit des gelben Jodides nimmt mit der Viskosität des Lösungsmittels zu. Licht beschleunigt die Umwandlung. — In Glycerinlsg. ist das gelbe Jodid bei Lichtabschluss mehrere Wochen, unter Vaseline sogar 1½ Jahre unverändert haltbar (Kastle und Reed l. c.).

Rothes HgJ_2 wird bei — 190° orangegelb, gelbes weiss (Kastle, Am. **23,** 500); eine Dissociationserscheinung oder — bei der rothen Modifikation — eine Umwandlung in die gelbe liegt hier nicht vor; die Farbenveränderung scheint vielmehr der von S, J, HgS etc. bei tiefen T. analog zu sein (Dobrosserdow, Ж. **33,** 384).

Die Bildungswärme (Hg + J_2 in KJ) der rothen Modifikation beträgt (nach Abzug der Lösungswärmen von J und Hg in KJ-Lsg.) + 24,7 Cal. (Varet, C. r. **120,** 622). Neue Versuche mit sehr reinem Material ergaben: Hg (flüss.) + J_2 (fest) = HgJ_2 (roth) . . . + 25,2 Cal. (Varet, C. r. **120,** 921).

1 L. H_2O löst bei 18° 0,0005 g HgJ_2 (Kohlrausch und Rose, Math.-naturw. Mitth. Berlin **1893**, 275). — In wäss. Lsg. scheint HgJ_2 erst oberhalb 170° hydrolytische Dissociation zu erleiden (Arctowski, Z. anorg. Ch. **9**, 178). — 100 Thle. der ges. Lsg. in CS_2 enthalten bei 8° 0,238 g HgJ_2 (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6**, 255, 260).

Beim Schmelzen von HgJ_2 tritt Zersetzung ein (François, C. r. **122**, 190).

Doppelsalze des HgJ_2. Die Doppelverbindungen mit Jodiden einwerthiger Metalle entsprechen den Typen $MeJ . HgJ_2 = MeHgJ_3$ und $2 MeJ . HgJ_2 = Me_2HgJ_4$, mit Jodiden zweiwerthiger Metalle den Typen $MeHg_2J_6 = H_2Hg_2J_6 = 2 HHgJ_3$ und $MeHgJ_4 = H_2HgJ_4$. Es gibt Anzeichen, die für die Existenz dieser Säuren sprechen, als deren „Anhydrid“ HgJ_2 anzusehen wäre (Dobrosserdow, Ж. **33**, 387).

$HgJ_2 . KJ . H_2O$ bildet sich aus den Lsgn. der Komponenten beim Kryst. im Exsiccator. Lange, sehr hygroskopische, an der Luft zerfliessende Nadeln. S. etwa 105° (Pawlow, Ж. **32**, 732).

$HgJ_2 . KJ . 1{,}5 H_2O$. Erhältlich durch Eindampfen von Nessler's Reagens und mehrtägiges Stehenlassen. Gelbe Nadeln (Clayton, Ch. N. **70**, 102). — Ueber die Dissociation durch H_2O vergl. François (C. r. **129**, 959).

$HgJ_2 . 2 KJ . 2 H_2O$ bildet sich auf ähnliche Weise wie das vorhergehende Salz; Drusen matter, an der Luft feucht werdender Kryst.; in H_2O, Aceton, Alkoh. und Aether ist es ohne Zers. lösl. (Pawlow l. c.).

$HgJ_2 . NH_4J . H_2O$. Schöne Nadeln. H_2O zerlegt in NH_4J, KJ und HgJ_2, welches gelöst bleibt (François, C. r. **128**, 1456).

$HgJ_2 . Cu_2J_2$. Vergl. Lenoble (Bl. [3] **9**, 137), wo noch die Aequivalentformeln gebraucht werden.

$HgJ_2 . Hg_2J_2$. Boullay's intermediäres Quecksilberjodid ist nach François (J. ph. [6] **6**, 443) ein durch Aether trennbares Gemenge von HgJ_2 und Hg_2J_2 ohne konstante Zusammensetzung.

HgJ_2 und **$HgBr_2$**. Ueber Mischkryst. vergl. Reinders (O. **32**, 494).

Quecksilber und Fluor.

Quecksilberfluorid. Mercurifluorid $HgFl_2$. Die Löslichkeit von rothem HgO in H_2Fl_2 beträgt 20—25 % der theoretischen und nimmt mit der Konz. der H_2Fl_2 zu. Alkalifluoride vermindern die Löslichkeit, weshalb die Existenz komplexer Fluoride ausgeschlossen ist (Jaeger, Z. anorg. Ch. **27**, 22).

Quecksilber und Schwefel.

Quecksilbersulfid.

Mercurisulfid HgS.

Amorphes HgS bildet sich bereits bei gewöhnlicher T. aus Hg und $H_2S + O$ (Reaktionswärme + 74,8 Cal.) (Berthelot, C. r. **125**,

746); ferner quantitativ aus Hg-Salzen mit $Na_2S_2O_3$-Lsg. (Faktor, Fr. **39,** 345).

Die Umwandlung des gefällten, schwarzen HgS in **Zinnober** durch Druck allein ist wegen der grossen Differenz der SG. (7,5 und 8,2) praktisch nicht ausführbar. Dagegen gelingt es, ein durch Sublimation von gefälltem HgS in CO_2- oder N-Atmosphäre erhaltenes feines schwarzes Pulver vom SG. 8,0395 durch kräftiges Reiben im Achatmörser in die rothe Modifikation überzuführen (Sring, Z. anorg. Ch. **7,** 371). Die Umwandlung gelingt auch durch Erh. mit farblosem Schwefelammonium im Rohr auf 150—200° (Stanek, Z. anorg. Ch. **17,** 117). Durch Suspendiren in gelbem Schwefelammonium geht $Hg(C_2H_5S)_2$ sofort, $HgCl(C_2H_5S)$ etwas langsamer, noch langsamer $HgCl_2 . (C_2H_5)_2S$, am langsamsten HgCl in rothes HgS über (Alvisi, R. A. L. [5] **7,** II, 97). Die Uebergangswärme schwarz amorph zu roth amorph beträgt + 0,24 Cal.; roth amorph in roth kryst. + 0,06 Cal.; schwarz amorph in roth kryst. + 0,30 Cal. (Varet, C. r. **120,** 1114).

H wirkt auf kryst. HgS bereits bei gewöhnlicher T. langsam ein; bei 360° wird das Gleichgewicht nach 90 Stunden erreicht, bei höherer T. schneller; derselbe Gleichgewichtszustand wird bei der umgekehrten Reaktion erreicht (Pélabon, Bl. [3] **25,** 777).

$2HgS . HgCl_2$ entsteht als gelblichweisser Niederschlag aus $HgCl_2$ und H_2S in organ. Lösungsmitteln (Naumann, B. **32,** 999).

Quecksilberchlorosulfid $Hg_2S_5 . HgCl_2$ fällt aus überschüss. kalter ges. $HgCl_2$-Lsg. auf Zusatz von Calciumpolysulfid als gelber, immer heller werdender Niederschlag, in trockenem Zustande (100°) weisses, bei gewöhnlicher T. sehr beständiges, am Lichte sich oberflächlich zers. Pulver; in Alkalien und Alkalisulfiden unlösl., wird es durch sie unter Schwärzung zers. Rauchende HNO_3 wirkt in der Kälte nicht ein, dagegen zers. konz. alkal. NaOBr-Lsg. vollständig in $HgSO_4$ und HgO (Bodroux, C. r. **130,** 1398).

Mercurisulfit. Beim Zusammengiessen der normalen Lsgn. von $HgCl_2$ und Na_2SO_3 bleibt die Flüss. klar, auf Zusatz von Alkoh. scheidet sich **$Hg(SO_3)_2Na_2$**(+ H_2O?) als weisses, schweres Salz aus (Seubert und Elten, Z. anorg. Ch. **4,** 44).

Mercurosulfat.

Hg_2SO_4.

Bildung. Fast rein entsteht Hg_2SO_4 aus H_2SO_4 und überschüss. Hg als weisse, kryst. Masse. Die Reaktion beginnt bereits bei 20°. Bei 100°, noch mehr bei 150° entsteht $Hg_2SO_4 . HgSO_4$ (Baskerville und Miller, Am. Soc. **18,** 973).

Eigenschaften. Löslichkeit in H_2O von 25° bei

Zusatz von	Konz. des Zusatzes	gel. Mol. pro L.
—	—	$11{,}71 \times 10^{-4}$
½ H_2SO_4	0,0400	8,31 „ „
„	0,1000	8,78 „ „
„	0,2000	8,04 „ „
½ K_2SO_4	0,2000	9,05 „ „

(Drucker, Z. anorg. Ch. **28,** 361).

Ueber die Einwirkung von H_2O auf Hg_2SO_4 vergl. Gouy (C. r. **130,** 1399). Das bei 20° oder 60° gewonnene und bei gewöhnlicher T. oder kurze Zeit bei 100° getrocknete Produkt bildet ein grüngelbes Pulver, **$Hg_2O . Hg_2SO_4 . H_2O$**, lösl. in 25000 Thln. H_2O von 20°, zers. sich langsam bei 100°, rasch bei 130°; überschüss. sehr verd. H_2SO_4 verwandelt in Hg_2SO_4. Ges. $ZnSO_4$- oder $CdSO_4$-Lsgn. zers. das neutrale Sulfat viel weniger als H_2O (Gouy l. c.).

Mercurisulfat.

$HgSO_4$.

Die Bildungswärme des festen Salzes aus festem S, flüss. Hg und gasförmigem O beträgt + 175,0 Cal. (Varet, C. r. **120,** 997).

In schwefelsaurer Lsg. existirt $HgSO_4$ als saures Salz (Varet, C. r. **123,** 174).

Ueber die Dissociation in wäss. Lsg. vergl. Varet (Bl. [3] **13,** 38).

$HgSO_4 . HCl$ (Ditte, B. **12,** 361) entsteht bei der Behandlung von 20 g $HgSO_4$ mit 20 ccm konz. HCl, Abdampfen des Säureüberschusses und Sublimation in trockenem Luftstrom bei 240°.

$HgSO_4 . 2HCl$ bildet sich bei schwachem Erh. von $HgSO_4$ in trockenem HCl-Gas; weiss, krystallin., sehr zerfliesslich.

$HgSO_4 . 2HCl . H_2O$ entsteht beim Erh. einer Lsg. von $HgCl_2$ in konz. H_2SO_4; gut ausgebildete monokline Kryst. (Baskerville, Am. Soc. **23,** 894).

$HgSO_4 . 2HgO$. Aus HgO und $Fe_2(SO_4)_3$-Lsg. (Mailhe, C. r. **132,** 1560). **$HgSO_4 . 2HgO . \frac{1}{2}H_2O$** wird als Nebenprodukt bei der Bereitung von $Hg(NO)_2$ erhalten. Krystallinisches, hellorange bis orangebraun oder gelb gefärbtes Pulver. Im wasserfreien Zustand hellgelbe Blättchen oder blättriges Pulver. Zerfällt bei 400° nach:

$$2(HgSO_4 . 2HgO . \frac{1}{2}H_2O) = Hg_2SO_4 + 4Hg + 3O_2 + SO_2 + H_2O.$$

Näheres Rây (Soc. **71,** 1097).

Quecksilber und Stickstoff.

Mercuronitrid N_3Hg oder N_6Hg_2. Aus Hg-Salzen mit wäss. N_3H oder Nitriden (Curtius und Rissom, J. pr. [2] **58,** 261). Ist, wie das Mercurisalz, dem Knallquecksilber sehr ähnlich und explodirt wie dieses mit äusserster Geschwindigkeit. T. hierbei 2700°, Zersetzungswärme pro g-Mol. + 144,6 Cal. Produkte: Hg, N, wenig CO_2, CO und H_2 (Berthelot und Vieille, A. ch. [7] **2,** 339).

Mercurinitrid HgN_6. Aus N_3H durch Neutr. mit gelbem HgO; in H_2O lösl., lange, weisse Nadeln; heftig explosiv (Berthelot und Vieille l. c.).

Quecksilberammoniumverbindungen.

Ueber die Einwirkung von KJ und $Na_2S_2O_3$ auf Mercuroammoniumsalze vergl. Balestra (G. **22,** II, 557). — François (J. ph. [6] **5,** 388) bestreitet die Existenz der bisher beschriebenen Mercuro-

ammoniumchloridverbindungen und erklärt sie für Mischungen von feinst vertheiltem Hg mit längst bekannten farblosen NH_3-Derivaten des Hg.

$NHg_2Cl . 4HCl$ entsteht beim Eindampfen von $NHg_2NO_2 . H_2O$ mit HCl bis fast zur Trockne. Weisses, krystallin. Salz (Rây, Proc. Ch. Soc. **17,** 96).

$NHg_2Cl . NH_4Cl$ oder $HgCl . NH_2$. Weisser, unschmelzbarer Präcipitat. Aus $HgCl_2$ und Na_2HPO_4 + Ammoniumoxalat oder $HgCl_2$ und Ammoniumphosphat (Carnegie und Burt, Ch. N. **76,** 174).

$NHg_2Cl . 3NH_4Cl$ oder $HgCl_2 . 2NH_3$. Weisser, schmelzbarer Präcipitat (Hofmann und Marburg, B. **30,** 2019). Gegen die von Hofmann und Marburg (l. c.; A. **305,** 195; Z. anorg. Ch. **23,** 126) neuerdings befürworteten älteren Formeln $HgCl_2 . 2NH_3$, $HgCl . NH_2$, $(HOHg)_2NH_2OH$ (Millon'sche Base), $OHg_2 . NH_2X$ vergl. Pesci (Z. anorg. Ch. **21,** 361).

$HgCl_2 . NH_3$ ist bei Gegenwart von H_2O unbeständig und geht in $HgCl . NH_2$ über (Hofmann und Marburg, B. **30,** 2019).

$NHg_2Br . 4HBr$. Analog $NHg_2Cl . 4HCl$ (Rây l. c.).

$(HOHg)_2NH_2Br$. Aus $HgBr_2$ und NH_3; gelb; lässt sich nicht ohne Zers. entwässern (Hofmann und Marburg, Z. anorg. Ch. **23,** 126).

Dimercurammoniumjodid NHg_2J. Direkt aus HgJ_2 mit einem grossen Ueberschuss von NH_3 nach:

$$2HgJ_2 + 4NH_3 + H_2O = 3NH_4J + Hg_2NJ . H_2O$$

(François, C. r. **130,** 332). Bildet in wasserfreiem Zustande dunkelrothe, fast schwarze Kryst. (François, C. r. **130,** 571).

Mercurdiammoniumjodid, $NHg_2J . 3NH_4J$ oder $HgJ_2 . 2NH_3$ entsteht aus HgJ_2 beim Erh. mit wenig NH_3 und geht bei fortgesetzter Einwirkung in Hg_2NJ und NH_4J über (François, C. r. **130,** 332). Bildet sich auch aus Hg_2J_2 und NH_3, wobei jenes zunächst in HgJ und Hg zerfällt. — Farblos, röthet sich an der Luft, wobei HgJ_2 hinterbleibt (François, J. ph. [6] **4,** 388). Ueber die Dissociation vergl. François (C. r. **129,** 296).

Monomercurammoniumjodid $HgJ_2 . NH_3$. Allmähliches Zusetzen von konz. HNO_3 zu $HgJ_2 . 2NH_3$ ergibt ein Gemenge von Mercurdiammoniumjodid und Monomercurammoniumjodid; ersteres wird durch Behandeln des getrockneten Gemisches mit Aether entfernt.

Weisse, mikr. Kryst.; unlösl. in Aether, wird an der Luft nicht roth (François, C. r. **130,** 1022).

Quecksilberhydrazinverbindungen.

$Hg_2Cl_2 . N_2H_4$. Aus $N_2H_4 . HgCl_2$ beim Schütteln mit H_2O oder durch Fällung einer Lsg. von $N_2H_4 . H_2SO_4$ und $HgCl_2$ mit Natriumacetat; weisse, schnell gelb werdende Flocken; explosiv, llösl. in HCl und HNO_3, schwer lösl. in Eisessig.

$HgCl_2 . N_2H_4$. Aus $HgCl_2$ und N_2H_4, beide in alkoh.-äther. Lsg. Weisser, krystallin. Körper, in trockenem Zustande ziemlich beständig, llösl. in Mineralsäuren (Hofmann und Marburg, B. **30,** 2019).

Mercurohyponitrit $Hg_2(NO)_2$. Hellgelber Niederschlag (Rây, Soc. **71,** 348). Bildet sich neben Mercurihyponitrit aus dissociirter, $HgNO_2$ und $Hg(NO_2)_2$ enthaltender Lsg. von $HgNO_2$ mit verd. $Na_2N_2O_2$-Lsg. (Rây, Ch. N. **74,** 289).

Mercurihyponitrit $Hg(NO)_2 + 3HgO + 3H_2O$ und $Hg(NO)_2 + 3HgO + 5H_2O$. Das erste Salz (Rây, Soc. **71,** 348) fällt aus $HgCl_2$-Lsg. auf Zusatz von Natriumhyponitritlsg. (Rây, Soc. **71,** 1097). Zur Darstellung des Salzes mit $5H_2O$ wird konz., möglichst wenig freie HNO_3 enthaltende Lsg. von $Hg(NO_3)_2$ vorsichtig zu einer Lsg. von Natriumhyponitrit hinzugesetzt. — Leichter, gelatinöser Niederschlag, wird über H_2SO_4 getrocknet (Rây l. c.). — Mercurihyponitrit bildet sich auch bei der Reduktion von $Hg(NO_2)_2$ mit KCN nach: $Hg(NO_2)_2 + 2KCN = Hg(NO)_2 + 2KCNO$. Der Niederschlag besitzt die Zusammensetzung $3Hg(NO)_2 + 5Hg(OH)_2$ (Rây, Soc. **71,** 1105). $Hg(NO)_2$ geht leicht in $Hg_2(NO)_2$ über unter Abgabe von NO, das sich mit dem O der Luft zu NO_2 verbindet, welches das Hyponitrit zu Nitrat oxydirt (Divers, Soc. **75,** 95).

Ueber beide Hyponitrite vergl. auch Divers (Proc. Ch. Soc. **1898/9,** Nr. **199,** 223).

Nitramidquecksilber $HgN.NO_2$. Siehe beim Nitramid, S. 300.

Mercuronitrit $Hg_2(NO_2)_2 + H_2O$ entsteht aus HNO_3 (SG. 1,41, mit 3 Thln. H_2O verd.) und überschüss. Hg als gelber, krystallin. Niederschlag (Rây, Z. anorg. Ch. **12,** 365; A. **316,** 250); aus Hg und HNO_3 von 10—23% bei 32°; löst sich in der Mutterlauge unter Bildung von $HgNO_3 . H_2O$ und von basischem Nitrat (Marignac'sches Salz) (Rây, Ch. N. **74,** 289). Neben basischen Mercuromercurinitriten und basischem Mercurinitrit bildet sich $Hg_2(NO_2)_2$ beim Verdunsten von dissociirter $Hg(NO_2)$-Lsg. (Holland, Ch. N. **74,** 289). — Heisse konz. Lsgn. von $Hg(NO_2)_2$ scheiden, mit $AgNO_2$-Lsg. vermischt, metallisches Ag ab (Rây, A. **316,** 250).

Mercurinitrit $Hg(NO_2)_2$. Beim Zusatz einer Nitritlsg. zu Hg_2Cl_2- oder $HgNO_3$-Lsg. bildet sich zunächst $HgNO_2$, das weiterhin in $Hg(NO_2)_2$ und Hg zerfällt (de Koninck, Ch. Z. **19,** 750). — Leitfähigkeit $\mu_{32} = 6{,}2$; $\mu_{64} = 8{,}6$; $\mu_{128} = 12{,}7$; hieraus folgt, dass $Hg(NO_2)_2$ keine Hg-N-Bindung enthält (Ley und Kissel, B. **32,** 1357).

Basisches Mercurinitrit $12HgO . 5N_2O_3 . 24H_2O$. Dünne, schwach gelbliche Schüppchen (Rây, Soc. **71,** 337).

Mercuromercurinitrite $9Hg_2O . 4HgO . 5N_2O_3 . 8H_2O$ und $Hg_2O . 2HgO . N_2O_3 . 2H_2O$. Vergl. Rây (l. c.).

Dimercuriammoniumnitrit $2NHg_2NO_2 . H_2O$. Aus Mercurinitrit mit etwas überschüss. NH_3 (Rây, Proc. Ch. Soc. **17,** 96).

Alkalidoppelsalze. $\mathbf{K_3Hg(NO_2)_5 . H_2O}$ kryst. aus dem Filtrat eines Gemisches von $Hg(NO_3)_2$- und KNO_2-Lsg. (Rosenheim und Oppenheim, Z. anorg. Ch. **28,** 171); aus einer Lsg. von Mercurooxalat in KNO_2 (Kohlschütter, B. **35,** 483). Durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Kryst. (Rosenheim und Oppenheim). Gibt beim Erh. auf 100° kein H_2O ab, schmilzt unzers. und ist nach dem Erstarren unverändert lösl. (Kohlschütter). — Zur Darstellung wird $Hg(NO_3)_2$

mit überschüss. KNO_2 und wenig H_2O versetzt und die vom HgO abfiltrirte Lsg. im Vakuum über H_2SO_4 verdunstet. — Sehr kleine, durchsichtige, schwach gelbliche, ziemlich schwach doppeltbrechende rhombische Kryst. ohne wahrnehmbare Spaltbarkeit (Sachs, Z. f. Kryst. **34,** 162).

$KHg(NO_2)_3$ scheidet sich aus der an Nitrit ärmeren Lsg. in heller gefärbten Kryst. ab (Rosenheim und Oppenheim l. c.).

$Na_2Hg(NO_2)_4$ entsteht analog $K_3Hg(NO_2)_5 . H_2O$ (Rosenheim und Oppenheim; Kohlschütter). Hellgelbe, sehr hygroskopische, lange Prismen; wird durch heisses H_2O unter Abscheidung von HgO und Hg zers. (Rosenheim und Oppenheim).

Mercuronitrat $Hg_2(NO_3)_2$ (Canzoneri, G. **23,** II, 432; Ogg, O. **27,** 285). Ist in kochendem CS_2 sehr beträchtlich lösl. (Arctowski, Z. anorg. Ch. **6,** 255). Pulverisirtes, trockenes Mercuronitrat wird durch H in HgO und NO verwandelt (Colson, C. r. **128,** 1104).

$Hg_2(NO_3)_2 . N_2H_4$. Aus $N_2H_4 . HNO_3$ und $HgNO_3$ in wäss. Lsg.; amorpher, weisser, Lackmus röthender Körper. Verzischt beim Erh. ohne Explosion, wird durch H_2O schnell grau (Hofmann und Marburg, B. **30,** 2019).

Mercurinitrat.

$Hg(NO_3)_2$.

Die Bildungswärme des festen Salzes aus flüss. Hg und gasförmigem O und N beträgt + 69,4 Cal. (Varet, C. r. **120,** 997). Bildungswärme: HgO gefällt + $2HNO_3$ verd. = $Hg(NO_3)_2 . \frac{1}{2}H_2O$ fest + H_2O flüssig + 7,36 Cal. (Varet, C. r. **119,** 797).

Existirt in HNO_3 enthaltender Lsg. als neutrales Salz (Varet, C. r. **123,** 174). — Ueber die Dissociation durch H_2O vergl. Varet (Bl. [3] **13,** 38).

$Hg(NO_3)_2 . N_2H_4$. Aus $N_2H_4 . HNO_3$ und $Hg(NO_3)_2$ in wäss. Lsg. als käsiger, dem AgCl ähnlicher Niederschlag, nicht explosiv, verzischt beim Erh. mit schwach leuchtender Flamme unter Bildung von NO; lösl. in verd. HCl und HNO_3 (Hofmann und Marburg, B. **30,** 2019).

$Hg(NO_3)_2 . HgO . H_2O$. Aus mit HgO ges. $Fe(NO_3)_3$-Lsg.; durch geringen Fe-Gehalt gelb gefärbtes Krystallpulver, irreguläre, hexagonale Täfelchen (Mailhe, C. r. **132,** 1560). Entsteht auch aus $Hg(NO_3)_2$-Lsg. und Cuprihydroxyd, sowohl in der Kälte als beim Kochen; weissgraue, klinorhombische Kryst. (Mailhe, C. r. **134,** 233).

$Hg(NO_3)_2 . ZnO . H_2O$. Aus $Zn(NO_3)_2$-Lsg. und HgO (Mailhe, C. r. **132,** 1273).

$Hg(NO_3)_2 . CdO . 3H_2O$. Aus Cd-Lsg. mit HgO; weisser, aus Prismen oder klinorhombischen Platten bestehender Niederschlag (Mailhe, C. r. **132,** 1560).

$Hg(NO_3)_2 . CuO . 4H_2O$. Aus sehr konz. $Cu(NO_3)_2$-Lsg. mit HgO. Blaue, quadrat. Prismen, durch H_2O leicht zersetzlich (Mailhe, C. r. **132,** 1273).

Salze der Imidosulfonsäure. Aus Hg-Salzen mit Imidosulfonat entstehen:
$Hg[N(SO_3Na)_2]_2$; $Hg[N(SO_3Na)_2][O(SO_3HgO)_2:Hg]$ und **$HN(SO_3HgO)_2:Hg$** (Divers und Haga, Ch. N. **66,** 290).

Quecksilber und Phosphor.

Quecksilberphosphid Hg_3P_4. Aus Jodphosphor und Hg. Schöne, glänzende, hexagonale Kryst. (Granger, A. ch. [7] **14,** 5; Bl. [3] **7,** 755).

Quecksilberhypophosphit konnte nicht erhalten werden. Dagegen entsteht **$HgH_2PO_2 . HgNO_3 . H_2O$** aus $Hg(NO_3)_2$ oder $Hg_2(NO_3)_2$ mit Kaliumhypophosphit; weisser Niederschlag, explodirt bei 100° (Hada, Ch. N. **71,** 72).

Mercurohexametaphosphat $Hg_6P_6O_{18}$. Aus dem Na-Salz mit $Hg_2(NO_3)_2$-Lsg. Flockiger, weisser Niederschlag, nach dem Trocknen schweres, graues, in H_2O unlösl., in Säuren sehr schwer lösl. Pulver (Lüdert, Z. anorg. Ch. **5,** 15).

Mercurihexametaphosphat $Hg_3P_6O_{18}$. Aus dem Na-Salz mit $Hg(NO_3)_2$-Lsg. als ölige Masse, nach dem Trocknen an der Luft farbloses, durchsichtiges Glas (Lüdert l. c.).

Mercurithiophosphit $Hg_3(PS_3)_2$. Aus Hg, S und rothem P; rother, kryst., gegen kalte HNO_3 beständiger, an feuchter Luft sich zers. Körper (Ferrand, C. r. **122,** 621).

Mercurithiohypophosphat $P_2S_6Hg_2$. Aus Hg, S und rothem P; schwefelgelbe, blättrig krystallin. Masse, leicht spaltbar, optisch aktiv; lässt sich vorsichtig sublimiren, zers. sich mit H_2O langsam unter H_2S-Entwickelung (Friedel, C. r. **119,** 260).

Mercurithioorthophosphat $Hg_3P_2S_8$. Aus HgS und P_2S_5; krystallin. Masse, ähnlich wie $K_2Cr_2O_7$, sehr empfindliches, rothgelbes Pulver; unzers. destillirbar. Die entsprechende Mercuroverbindung konnte nicht erhalten werden, an ihrer Stelle entsteht $Hg_3P_2S_8$ (Glatzel, Z. anorg. Ch. **4,** 186).

Mercurothiopyrophosphat $Hg_4P_2S_7$. Rothes Krystallpulver, wird durch feuchte Luft, H_2O und Säuren zers. (Ferrand, C. r. **122,** 886).

Quecksilber und Arsen.

Quecksilberarsenid Hg_3As_2 (?) entsteht als Endprodukt beim Einleiten von stark verd. AsH_3 in 5%ige, alkohol. $HgCl_2$-Lsg. Schwarzer, sehr leicht oxydabler Körper, verwandelt sich manchmal schon beim Herausnehmen aus dem Exsiccator unter starker Selbsterh. in As_4O_6 und Hg (Partheil, A. P. **237,** 121; Amort, B. **31,** 594).

Mercuroorthoarsenit Hg_3AsO_3. Aus $HgNO_3$ in wäss. Lsg. — mit einigen Tropfen HNO_3 und Alkoh. bis zur Trübung — und AsH_3O_3

in 50%iger alkoh. Lsg. als weisser, gelbstichiger Niederschlag; ziemlich wlösl. in H_2O, llösl. in verd. Säuren (Stavenhagen, J. pr. [2] **51**, 1).

Mercurometaarsenit $Hg_2O . As_2O_3$ oder $HgAsO_2$. Gelblicher, am Licht sich zers. Niederschlag, scheidet mit überschüss. Kaliumarsenit Hg_2O oder Hg ab (Reichard, B. **27**, 1019).

Mercuriorthoarsenit $Hg_3(AsO_3)_2$ (?). Aus $HgCl_2$ und H_3AsO_3, ähnlich wie das Mercurosalz; weisser, flockiger Niederschlag, wlösl. in H_2O, llösl. in Säuren (Stavenhagen l. c.).

$\mathbf{Hg_5As_2O_8}$ bildet sich nach: $5HgCl_2 + Na_2As_2O_4 + 4H_2O = Hg_5As_2O_8 + 2NaCl + 8HCl$; weisse Masse, zers. sich am Licht unter Gelblichfärbung. Alkalien, NH_3 oder Alkalikarbonate zers. unter augenblicklicher Schwarzfärbung und Bildung von Hg und Hg_2O. $Hg_5As_2O_8$ zers. sich auch mit einer Lsg. von Natriummetaarsenit und beim Kochen mit H_2O (Reichard, B. **31**, 2163).

Einfachchlorquecksilberarsin $AsH_2 . (HgCl)$ bildet sich beim Einleiten von AsH_3 in $HgCl_2$-Lsg. (siehe bei As_2Hg_3) als hellgelber Niederschlag. Mit überschüss. $HgCl_2$ entstehen As_4O_6, HCl und Hg_2Cl_2. — Weiterhin entsteht **Zweifachchlorquecksilberarsin** $AsH(HgCl)_2$, orangegelber Niederschlag, wird durch überschüss. $HgCl_2$ gleichfalls zers.; sodann **Dreifachchlorquecksilberarsin** $As(HgCl)_3$, brauner Niederschlag; endlich As_2Hg_3 (Partheil, A. P. **237**, 121).

Quecksilber und Antimon.

Quecksilberantimonid Hg_3Sb_2 entsteht nicht aus $HgCl_2$-Lsg. und SbH_3, dagegen quantitativ beim Ueberleiten von trockenem SbH_3 über in Bewegung befindliches, fein gepulvertes, mit trockenem Sand und Glasstückchen gemischtes $HgCl_2$. Man wäscht schliesslich mit absol. Alkoh. und trocknet im Vakuum. Dunkelgraues Pulver, unlösl. in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Partheil und Mannheim, A. P. **238**, 166).

Quecksilberantimonjodid $Hg_3Sb_4 . 2HgJ_2$ entsteht bei 20stündigem Erh. von 40 g Hg und 120 g SbJ_3 im Rohr auf 300°. Das nebenbei gebildete HgJ_2 wird durch Na_2SO_3 entfernt. Prismatische Kryst., ähnlich dem Grauspiessglanz. — Wird durch Wärme zers., von Cl und Br heftig, von HCl nicht angegriffen. $FeCl_3$, HNO_3 und H_2SO_4 lösen unter Zers. (Granger, C. r. **132**, 1115).

Quecksilberantimoniat $Sb_2O_6Hg . 5H_2O$; gelber Niederschlag (Senderens, Bl. [3] **21**, 47).

Ueber die Einwirkung von Hg-Salzen auf alkalische Sb_2O_3-Lsg. vergl. Harding, Z. anorg. Ch. **20**, 235). — Mercurisalze werden durch Sulfantimonit zu metall. Hg reduzirt (Pouget, C. r. **129**, 103).

Quecksilber und Kohlenstoff.

Quecksilbercyanid.

$Hg(CN)_2$.

Selbst sehr verd. HCN treibt aus Mercurisulfat alle H_2SO_4 aus; Wärmetönung + 23,5 Cal. (Varet, C. r. **119**, 684). Die Bildungswärme von $Hg(CN)_2$ aus rothem HgO und 2HCN beträgt + 31,5 Cal. (Varet, C. r. **120**, 622). — Leitfähigkeit $\mu_{32} = 0{,}18$ (Ley und Kissel, B. **32**, 1357).

Durch H_2O_2 wird $Hg(CN)_2$ in alkal. Lsg. auf dem Wasserbade in 15—20 Min. zu Hg reduzirt (Kolb, Ch. Z. **25**, 21). Ueber Wechselzersetzung von $Hg(CN)_2$ mit den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden vergl. Varet (C. r. **121**, 501). — Ueber die Verwendung ges. ammoniakalischer $Hg(CN)_2$-Lsg. in der quantitativen Analyse vergl. Schmidt (B. **27**, 225).

OHg_2H_2N . CN. Aus Quecksilberoxycyanid und NH_3 in abs. alkoh. Lsg. Lichtempfindliche, hellgelbe, doppeltbrechende Nädelchen; werden mit H_2O heller, entwickeln mit HCl HCN (Hofmann und Marburg, Z. anorg. Ch. **23**, 126).

$Hg(CN)_2$. 2KCl. Aus $HgCl_2$ und KCN oder $Hg(CN)_2$ und KCl. Glänzende, weisse, in H_2O unter Zers. llösl. Schuppen.

$Hg(CN)_2$. 2KBr. Aus $HgBr_2$ und KCN oder $Hg(CN)_2$ und KBr. Glänzende, weisse, in H_2O llösl. Schuppen (Harth, Z. anorg. Ch. **14**, 323).

$Hg(CN)_2$. KCNS. Aus $Hg(CNS)_2$ und KCN (Itzig, B. **35**, 106).

3KCN . CuCN . 2[$Hg(CN)_2$. KCNS] (?) entsteht aus Kaliumcuprorhodancyanid (S. 591) und $HgCl_2$ als weisser, krystallin., in warmem H_2O lösl. Nied. — Ueberschüss. $HgCl_2$ gibt ein hellgelbes, amorphes, in H_2O unlösl. Produkt (Itzig l. c.).

$Hg(CN)_2$. $AgNO_3$. 2H_2O. Aus kalter konz. $Hg(CN)_2$-Lsg. mit 10%iger $AgNO_3$-Lsg.; in verd. Lsg. sowie bei Gegenwart von HNO_3 entsteht kein Niederschlag. Weisse Kryställchen; fulminirt beim Erh.

Einwirkung von $AgNO_3$ auf Quecksilbercyanidammoniak liefert verschiedene Produkte; mit wenig $AgNO_3$ fällt reines AgCN, bei grösseren Mengen $AgNO_3$ treten im Niederschlag wachsende Mengen Hg auf. Man erhält auf diese Weise:

$Hg(NO_3)(OH)$. 20AgCN . 5Ag_2O . 7H_2O und **$Hg(NO_3)CN$. $Hg(NO_3)OH$. 10AgCN.** Aus verd., mit HNO_3 angesäuerter Lsg. von Quecksilbercyanidammoniak scheidet sich auf Zusatz von 10%iger $AgNO_3$-Lsg. die Verbindung **$Hg(NO_3)OH$. AgCN . 2H_2O** in schönen Kryst. aus, die beim Erh. fulminiren.

2$Hg(NO_3)OH$. 2AgCN . 4Ag_2O . 3CN . NH_4 scheidet sich beim Vermischen von ammoniakal. $Hg(CN)_2$-Lsg. mit ammoniakal. $AgNO_3$-Lsg. in prachtvoll schimmernden, seideglänzenden Blättchen aus und muss in trockener NH_3-Atmosphäre getrocknet werden. Fulminirt schwach beim Erh.

$4Hg(CN)OH . 3AgCN . 2Ag_2O . CN . NH_4 . {}^1/_2 H_2O$ fällt aus ammoniakalischer $Hg(CN)_2$-Lsg. auf Zusatz von ammoniakal. Ag_2O-Lsg.; hält sich in einer NH_3-Atmosphäre unzers., brennt beim Erh. ruhig ab (F. W. Schmidt, Z. anorg. Ch. 9, 418).

$Hg(CN)_2 . HgCl_2$. Oktaëder und Prismen; sehr llösl. in H_2O.

$Hg(CN)_2 . HgBr_2$. Prismen; wlösl. in H_2O.

$Hg(CN)_2 . Hg(NO_3)_2$. Krystallin. Pulver; sehr llösl. in H_2O.

$Hg(CN)_2 . Hg(OOC . CH_3)$. Prismen; lösl. in Alkoh. (Prussia, G. 28, II, 113).

Ueber die Verbindungen von $Hg(CN)_2$ mit Jodiden vergl. Varet (C. r. **121,** 499), über die Bildungswärme der Doppelverbindungen von $Hg(CN)_2$ mit einigen Metallchloriden Varet (C. r. **121,** 348).

Zur Thermochemie der Doppelcyanide vergl. auch Berthelot (C. r. **128,** 630).

Quecksilberrhodanid.

Mercurirhodanid $Hg(CNS)_2$.

Vom Quecksilberrhodanid sich ableitende Doppelverbindungen sind in 3 Typen bekannt: $Ac . Hg . CNS$, $\overset{I}{Me}Hg(CNS)_3$ und $\overset{I}{Me}_2Hg(CNS)_4$. Die Verbindungen vom 1. Typus enthalten wahrscheinlich das komplexe Kation $[Hg . CNS]^{\cdot}$, vom 2. und 3. Typus die Anionen $[Hg(CNS)_3]'$ und $[Hg(CNS)_4]''$ (Rosenheim und Cohn, B. **33,** 1111).

Quecksilberchlorrhodanid $Hg(CNS)_2 . HgCl_2 = Cl . Hg . CNS$. — Vergl. Herty und Smith (Am. Soc. **18,** 908).

Quecksilberbromrhodanid $Br . Hg . CNS$. Nadeln, fast unlösl. in H_2O, fast unzers. lösl. in heissem Alkoh. (Rosenheim und Cohn l. c.).

$Ba[Hg(CNS)_3]_2$ und **$Ba[Hg(CNS)_3]_2 + 2H_2O$.** Wie alle Salze von diesem Typus in H_2O wlösl.

$BaHg(CNS)_4$. In H_2O sehr llösl. (l. c.).

$(CS_2N)_2Hg$. Bildet sich beim Durchschlagen von elektr. Funken durch ein Gemenge von N und CS_2-Dampf, im Messrohr über Hg:

$$2CS_2 + 2N + Hg = (CS_2N)_2Hg.$$

Wirksamer noch ist die stille elektr. Entladung. Der N wird bei genügend langer Einwirkung vollständig absorbirt, beim Erh. der Verbindung auf etwa 500° zum Theil wieder ausgetrieben (Berthelot, C. r. **120,** 1315).

Acetylenverbindungen.

Mercuroacetylid. Eine dem Silberacetylid analoge Mercuroverbindung entsteht bei der Einwirkung von C_2H_2 auf frisch gefälltes, in H_2O suspendirtes Mercuroacetat. — Grau. HCl entwickelt C_2H_2, J verwandelt in Dijodacetylen. Explodirt heftig beim Erh. (Plimpton, Ch. N. **65,** 295).

Mercurokarbidnitrat $HgC \equiv CHg + HgNO_3 + H_2O$; feinkrystallin., weisser Niederschlag; erhalten durch Sättigen einer Lsg. von 10 g

$Hg(NO_3)_2$ in 100 ccm H_2O und 10 ccm verd. HNO_3 mit Acetylen. Kochen mit verd. Säuren liefert Aldehyd (Erdmann und Köthner, Z. anorg. Ch. **18,** 48; Köthner, B. **31,** 2475).

Mercuriacetylid. Entsteht beim Einleiten von C_2H_2 in alkalische Kaliumquecksilberjodidlsg. als weisser flockiger Nied. (Keiser, Am. **15,** 535); aus C_2H_2 und frisch gefälltem HgO; mit ammoniakalischer $Hg(CN)_2$-Lsg., zweckmässig bei Gegenwart von $CuSO_4$ oder $ZnCl_2$; mit ammoniakalischer Mercuriacetat- oder -sulfatlsg.; am besten mit in NH_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ gel. HgO. — Schweres, weisses Pulver, auch nach langem Trocknen bei 100° noch wasserhaltig. — Formel

$$3C_2Hg . H_2O$$

(Travers und Plimptom, Ch. N. **69,** 81; Soc. **65,** 264) C_2Hg (Keiser, Am. **15,** 535). — Explosiv. Spaltet beim Erh. mit HCl den C theils C_2H_2, theils als Aldehyd ab. Jodjodkaliumlsg. verwandelt in C_2J_2 und C_2J_4 (Travers und Plimpton l. c.). Zers. sich bei langsamem Erw. über 100° allmählich, bei schnellem Erh. unter heftiger Explosion, wobei Hg und fein vertheilte Kohle zurückbleiben. — J verwandelt in C_2J_2, das sich zu Hexajodbenzol polymerisirt (Keiser l. c.).

$3HgO . 2C_2H_2$ entsteht in Lsgn. von Mercuriacetat als weisser, gegen Ende der Fällung grau werdender Nied.; aus nicht zu konz. Lsgn. wird hierbei alles Hg gefällt; die Zusammensetzung des im Vakuum über H_2SO_4 getrockneten Nied. entspricht obiger Formel. — Wird durch HCl nicht zers., von J, wahrscheinlich unter Bildung von CHJ_3, angegriffen. Ist nicht explosiv (Plimpton, Ch. N. **65,** 295).

$C_2Hg . HgCl_2$ $= C_2(HgCl)_2$ entsteht aus $HgCl_2$ in kalter, wäss. Lsg. mit C_2H_2 unter Freiwerden von HCl als körniger Nied.; die Fällung ist unvollständig; in äther. Lsg. entsteht überhaupt kein Nied. — Die Zusammensetzung entspricht nach langer Aufbewahrung der Formel $C_2(HgCl)_2 + \frac{1}{2} H_2O$. — Addirt leicht 4 Atome J. — Verpufft beim Erh. gelinde, der entwickelte Rauch ist weiss, der Rückstand schwarz und porös. Beim Erh. im Einschmelzrohr sublimirt Hg_2Cl_2, poröse Kohle bleibt zurück (Keiser, Am. **15,** 535).

Quecksilber und Silicium.

Mercurofluosilikat $Hg_2SiFl_6 + 2H_2O$. Erhalten durch Auflösen von Hg_2CO_3 in H_2SiFl_6 und Eindampfen. Sehr llösl. in H_2O, wird dabei nicht zers. (Lemaire, Giorn. Farm. Chim. **46,** 147).

Amalgame.

Allgemeines. Kerp und Böttger (Z. anorg. Ch. **25,** 1). — Ueber Lsg. und Diffusion einiger Metalle und Legirungen in Hg vergl. Humphreys (Ch. N. **74,** 289) und Roberts-Austen (Ch. N. **74,** 289).

Amalgame der Alkalimetalle. Die Lösl. der Alkalimetalle in Hg steigt mit zunehmendem Verbindungsgewicht.

Existenzgebiete: KHg_{14} bis 0°, dann KHg_{12} bis 71° resp. 73°, endlich KHg_{10}. Oberhalb 75° scheint auch die feste Phase ihre

Zusammensetzung stetig zu ändern. — $NaHg_6$ von 0° bis etwa 40,5°, $NaHg_5$ von 40,5° bis etwa 150°. Das einzige bis 100° hinauf beobachtete Amalgam ist $LiHg_5$ (Kerp und Böttger, Z. anorg. Ch. **25,** 1). — Nach Maey (O. **29,** 119) sind existenzfähig: $NaHg_5$, $NaHg_2$, Na_3Hg; KHg_{11}, KHg_5, KHg_3, KHg_2, KHg; $LiHg_5$, $LiHg_2$, LiHg und Li_3Hg. — Ueber K- und Na-Amalgame vergl. auch Kurnakow (Ж. **31,** 927).

Quecksilber und Kalium.

Bei gew. T. mit K ges. Hg enthält 0,395 % K (Guntz und Ferée, C. r. **131,** 182).

KHg_{12}. Erhalten durch elektrolyt. Zers. von KCl-Lsg.; silberglänzende Würfel mit Oktaëder- und Rhombendodekaëderflächen, wahrscheinlich identisch mit dem von Kraut und Popp aus Natriumamalgam mit K_2CO_3 erhaltenen Produkt (Kerp, Z. anorg. Ch. **17,** 284). — KHg_{12} kryst. auch beim Abkühlen einer Lsg. von K in Hg. Abpressen unter 200 Atm. liefert **KHg_{10}**; bei — 19° kryst. **KHg_{18}** (Guntz und Ferée l. c.).

Quecksilber und Natrium.

Na ist im Na-Amalgam in Form einzelner Atome in Hg gel. (Schoeller, Z. f. Elektroch. **5,** 259). — Vergl. übrigens Haber und Sack (Z. f. Elektroch. **8,** 245).

$NaHg_4$ wird erhalten durch Abpressen von $NaHg_5$ oder $NaHg_6$ bei 200—1200 kg pro qcm (Guntz und Ferée).

$NaHg_5$. Zur Darstellung wird $NaHg_6$ mit Na-reicherem Amalgam versetzt und von 200° an allmählich abgekühlt. Bei 140° scheiden sich bei konst. T. prismatische Nadeln von $NaHg_5$ ab; dieselbe Zusammensetzung besitzt die bei 96° erstarrende Mutterlauge (Guntz und Ferée). — Schöne Nadeln, besitzt keinen S, da es oberhalb 105° in Hg und Na-reicheres Amalgam zerfällt. $NaHg_5$ ist das an Hg reichste feste Amalgam des Na; seine Strukturformel ist vielleicht NaHg + 4Hg oder Na_2Hg + 10Hg, worin Hg als Krystallquecksilber anzusehen wäre (Kerp).

$NaHg_6$ entsteht bei langsamem Erkalten einer Lsg. von Na in Hg und bildet kubische Kryst. (Guntz und Ferée).

$NaHg_8$ kryst. beim Abkühlen von mit Na ges. Hg auf — 19°; schmilzt bei gewöhnlicher T. unter Abscheidung von $NaHg_6$ (Guntz und Ferée).

Quecksilber und Ammonium.

Ammoniumamalgam (Proude und Wood, Ch. N. **73,** 54; Pocklington, Elektrician **41,** 457; Z. f. Elektroch. **5,** 139) ist nach Michaud (Am. **16,** 488) als wirkliches Amalgam aufzufassen. Vergl. auch Coehn (Z. anorg. Ch. **25,** 430). — Rein gewinnbar aus NH_4J und in flüss. H_2O-freiem NH_3 gel. Natriumamalgam. — Bei — 39° beständige, metallische Masse; zers. sich bei höherer T. allmählich,

nimmt bei + 15° das 25—30fache Volum ein; das entwickelte Gas enthält auf 2 Vol. NH_3 1 Vol. H, entsprechend NH_4, dessen Existenz in freiem Zustande gleichwohl nicht anzunehmen ist (Moissan, C. r, **133,** 803).

Quecksilber und Magnesium.

Magnesiumamalgam wird durch allmähliches Eintragen von Mg-Pulver in siedendes Hg als silberweisser Metallbrei erhalten. Zers. H_2O sehr heftig, bedeckt sich an der Luft mit weissem Pulver. Eignet sich zur Reduktion in neutraler Lsg. (Bassett, Z. angew. Ch. **1895,** 726; Am. Soc. **17,** 10; Fleck und Bassett, Am. Soc. **17,** 789). — Mg-Band löst sich in Hg oberhalb 300° ohne heftige Reaktion (Lösl. etwa 1%). Beim Aufbewahren scheidet sich aus dem flüss. ein kryst. Amalgam mit 1,87% Mg ab, etwa der Zus. $MgHg_6$ entsprechend (Kerp und Böttger, Z. anorg. Ch. **25,** 1).

Amalgame der Erdalkalimetalle. Die Leichtigkeit der Bildung und die Beständigkeit dieser Amalgame nimmt mit steigendem AG. zu. — Lsgn. des Sr- und besonders des Ba-Amalgames bleiben sehr leicht übersättigt (Kerp und Böttger l. c.).

Quecksilber und Calcium.

Ca_3Hg_4. Zur Darstellung wird eine Lsg. von kryst. $CaCl_2$ in der gleichen Menge H_2O mit 2,5 Amp. pro qcm Quecksilberelektrode elektrolysirt und aus dem Amalgam das überschüss. Hg im Vakuum abdest. — Poröse, grauweisse Masse, oxydirt sich leicht an der Luft und wird durch H_2O schnell zers. Beim Erh. im H-Strom verliert es Hg, im N-Strom geglüht geht es in Calciumnitrid, N_2Ca_3, über (Ferée, C. r. **127,** 618).

$CaHg_5$ entsteht bei 3stündigem Erh. von Ca mit 20—22 Thln. Hg; bildet rhombische Säulen oder Nadeln von ähnlich reduzirender Wirkung wie Natriumamalgam; resistent gegen trockenen H, N, NH_3 und N_2O; oxydirt sich rasch an der Luft; beim Erh. im H-Strom entsteht Calciumhydrid, Calciumnitrid und Hg, im N_2O-Strom CaO und Hg. Mit PH_3 liefert es P_2Ca_3 und Quecksilberphosphid (Schürger, Z. anorg. Ch. **25,** 425).

Quecksilber und Strontium.

$SrHg_{11}$. Grosse, äusserst harte, silberglänzende Kryst. mit wenig scharf ausgebildeten Flächen und Kanten. Darstellung und Verhalten sind schwierig und unangenehm (Kerp).

$SrHg_{12}$. Stabil bis 30°. Hierauf scheint sich ein Gleichgewichtsgebiet von zwei veränderlichen Phasen anzuschliessen (Kerp und Böttger).

Quecksilber und Baryum.

Baryumamalgam, 3% Ba enthaltend, entsteht bei der Elektrolyse von ges. $BaCl_2$-Lsg. mit Hg-Kathode und Pt-Jr-Anode. Durch allmähliches, sehr langsames Erh. im elektrischen Ofen kann der grösste

Theil des Hg abdest. werden; bei ca. 850° hinterbleibt ein 90%iges Amalgam, bei ca. 1000° reines Ba (Guntz, C. r. **133,** 872).

Im Baryumamalgam ist Ba in Form einzelner Atome im Hg gel. (Schoeller, Z. f. Elektroch. **5,** 259).

Die zwischen 0° und 100° beständigen Phasen des Baryumamalgams besitzen die Zus. $BaHg_{13}$ und $BaHg_{12}$; und zwar existirt im Gleichgewichte mit flüss. Amalgam bis 30° $BaHg_{13}$, von 30° bis 100° $BaHg_{12}$ (Kerp und Böttger).

$BaHg_{12}$. Darstellung wie bei KHg_{12} auf elektrolyt. Wege. — Kleine, glänzende Würfel; oxydirt sich stark an der Luft, ist aber gegen H_2O ziemlich beständig (Kerp). — Von Guntz und Ferée durch Abpressen von $BaHg_{16}$ unter einem Druck von 200 kg auf 5 qcm erhalten (Bl. **1896,** 834).

$BaHg_{16}$. Dargestellt durch Abpressen von elektrolyt. Baryumamalgam aus freier Hand und Erh. (Guntz und Ferée). Vergl. indessen Kerp (l. c.). — Scheint nicht oder nur unterhalb 0° zu existiren (Kerp und Böttger).

Quecksilber und Zink.

Löslichkeit von Zn in Hg: Kerp und Böttger (l. c.). — Die erhaltenen Bodenkörper, bei nied. T. silberglänzende Krystallaggregate, halten hartnäckig Mutterlauge oder Hg zurück und zeigen keine bestimmte Zusammensetzung (l. c.).

Amalgamiren von Zn: Oppermann (Elektrochem. Zeitschr. **1,** 84; Ch. C. **1895,** I, 453).

Quecksilber und Kadmium.

Von allen Metallen löst sich Cd am leichtesten in Hg, bei 0° zu 3,27%igem, bei 99° zu 24,42%igem Amalgam.

Zwischen 0° und etwa 44° besitzt der Bodenkörper meistens die Zusammensetzung **Cd_2Hg_7**, oberhalb 44° folgt ein Gleichgewichtsgebiet zwischen zwei kontinuirlich veränderlichen Phasen (Kerp und Böttger).

Elektromotorisches Verhalten von Cd-Amalgamen: Jäger (P. A. [2] **65,** 106; Ch. C. **1898,** II, 3).

Quecksilber und Blei.

Pb_2Hg existirt in den Amalgamen des Pb; lösl. in Pb, isomorph mit Pb, erniedrigt dessen Erstarrungspunkt; unlösl. in Hg und beeinflusst daher dessen Gefrierpunkt nicht (Fay und North, Am. **25,** 216). Vergl. dagegen Gressman (Phys. Rev. **9,** 20).

Quecksilber und Kupfer.

Kupferamalgam bildet sich bei der Reduktion von $CuSO_4$ mit Ammoniumamalgam (Coehn, Z. anorg. Ch. **25,** 430).

Quecksilber und Silber.

Nach Ogg (O. **27**, 285) existiren Amalgame Ag_3Hg_4 und AgHg. — Nicht elektrisirte Ag-Scheiben bilden in wenigen Sekunden 23,07 % Amalgam, elektrisirte 72,09 % (Staats, B. **26**, 1796).

Ag-Amalgam, besonders der Formel $AgHg_4$ entsprechendes, bläht sich beim mässigen Erw. stark auf, wird nach dem Erkalten hart, krystallin. und porös. Es findet hierbei wahrscheinlich eine Verbindung der beiden Metalle statt (Littleton, Ch. N. **71**, 98).

Ag_2Hg_4. Für das MG. 1813,8 berechnet sich die mol. Bildungswärme zu 3432 cal. Die spez. Wärme des frischen Amalgams ist 0,029, nach der Mischungsregel berechnet 0,0359 (Littleton, Ch. N. **74**, 289).

Die bei der Bildung von Silberamalgam entwickelte Wärmemenge in Cal. beträgt für:

Produkt	AgHg	$AgHg_2$	$AgHg_{11/6}$
Silberblech	+ 2,36	+ 1,53	+ 2,17
Silberkryst.	+ 0,23	— 0,40	+ 0,24

(Berthelot, C. r. **132**, 241, 290).

Stritar.

Seltene Erden.

Litteratur. Truchot, Les terres rares, Paris **1898**. Postius, Artikel Thorium (seltene Erden) in Muspratt's Handbuch der Technologie. Bd. VIII. **1902**.

Fraktionirmethoden. Thierkohle schlägt aus neutraler Erdchloridlsg. die Hydroxyde der am schwächsten basischen Erden nieder (Krüss, Z. anorg. Ch. **4**, 161).

An Stelle von NH_3 wird zur Fraktionirung der Gadoliniterden alkoholische Anilinlsg. vorgeschlagen (Krüss, Z. anorg. Ch. **3**, 108).

Die Yttererden lassen sich durch Kryst. der alkoholischen Lsgn. der Aethylsulfate fraktioniren (Urbain, C. r. **126**, 835). Die letzteren werden aus den Erdsulfaten und Baryumäthylsulfat durch doppelte Umsetzung erhalten.

Die Erdlösungen werden mit neutralem Kaliumchromat behandelt (Krüss, Z. anorg. Ch. **3**, 92; Moissan, C. r. **122**, 573; Haber, M. **18**, 687; Muthmann, B. **33**, 42). In der Hitze fallen krystallinische Chromate aus und zwar in der Reihenfolge: Th, Ce, La und Di, Y, Er.

Zur Trennung der Ceriterden verwendet man Permanganat und ZnO, wodurch das Cer als Dioxyd sich abscheidet; im Filtrat fällt man das Didym mit MgO (Muthmann, B. **31**, 1718).

Verarbeitung von Monazit nach Drossbach. Das Mineral wird mit H_2SO_4 aufgeschlossen; durch Verdünnen und durch Natriumthiosulfat wird das Th abgeschieden, hierauf durch überschüssige konz. H_2SO_4 die Ceriterden. Von diesen wird durch neutrales Permanganat das Ce als CeO_2 getrennt, dann werden die Nitrate von La und Di durch Krystallisiren fraktionirt. Die Nitrate der Yttererden werden mit MgO gefällt, wobei Y in Lsg. bleibt. Der Niederschlag (Yb und Er) wird in HNO_3 gelöst und mit NaOH fraktionirt (B. **29**, 2452). Oder man fällt nach der Abscheidung des Th mit Oxalsäure und trennt die Cerit- von den Ytteriterden, indem man die gemischten Oxalate in konz. K_2CO_3-Lsg. aufnimmt und in viel heisses Wasser giesst. Hierbei fallen die Karbonate der Cergruppe aus, während diejenigen der Yttergruppe gelöst bleiben (Drossbach, B. **33**, 3506).

Darstellung der wasserfreien Chloride. Die Oxyde werden mit Kohle gemischt im HCl-Strom erh. (Pettersson, Z. anorg. Ch. **4**, 1), oder die Karbide (Pettersson, B. **28**, 2419), oder die Sulfide (Muthmann, B. **32**, 3413).

Aequivalentbestimmung. Man führt die Oxyde in wasserfreies Sulfat über, indem man das befeuchtete Oxyd in HCl löst, verd. überschüssige H_2SO_4 zusetzt, auf einer Eisenplatte abdampft, bei 200° abraucht und die T. allmählich auf 350° steigert (Krüss, Z. anorg. Ch. **4,** 161).

Werthigkeit. Ce, La, Di ergeben sich nach der Leitfähigkeit und dem Sied. ihrer alkoholischen Chloridlsgn. dreiwerthig (Muthmann, B. **31,** 1829).

Magnetische Eigenschaften. Die Salze der seltenen Erden sind mit steigendem AG. steigend paramagnetisch vom Yttrium bis zum Erbium. Der Paramagnetismus des Ytterbiums ist wieder geringer (Dubois und Liebknecht, B. **32,** 3344; Stephan Meyer, (B. **33,** 320).

Krystallographie von Salzen der seltenen Erden vergl. Kraus (Z. Krystall. **34,** 397); Wyrouboff (Bull. soc. minér. **24,** 105).

Yttrium.

i. AG. 89; d. AG. 88,3.

AG. 88,94, aus der Ueberführung des Oxydes in Sulfat (10 Bestimmungen), und 88,97, aus der Ueberführung des Sulfates in Oxyd (Grenzen 88,89 und 89,05) (Harry C. Jones, Am. **17,** 154). — Muthmann (B. **33**, 42) erhält Yttria vom Verbindungsgewicht 88,97 (Verglühen des Sulfates) durch Fraktioniren des Chromates. Urbain findet an durch Krystallisiren des Aethylsulfates gereinigtem Material 88,6 (C. r. **132,** 136). Sorgfältigst gereinigte Yttria, welche nur noch 1/1000 Erbium und 1/10000 Neodym enthielt, ergab durch Ueberführen des Oxydes in Sulfat (8 Bestimmungen) 88,45 (Postius, Priv.-Mitth. aus dem Laborat. Muthmann's).

Darstellung reiner Yttria durch Fraktioniren der Chromate vergl. Moissan (C. r. **122,** 573); Muthmann (B. **33,** 42); durch Krystallisiren der Aethylsulfate vergl. Urbain (l. c.). Die Kathodoluminescenz der Yttriumpräparate rührt von geringen Verunreinigungen mit Erbium oder Neodym, bezw. beiden, her (Baur und Marc, B. **34,** 2460).

YC_2, Yttriumkarbid. Messinggelbe krystallin. Masse; SG. 4,13 (Pettersson, B. **28,** 2419; Moissan, C. r. **122,** 573).

Cerium.

i. AG. 140; d. AG. 139.

AG. — Ce = 139,45 aus der SO_4-Bestimmung mit $BaCl_2$ in dem bei 440° vom Wasser befreiten Sulfat; 139,0 und 138,8 durch Verglühen des Sulfates bei Weissglut, 139,0 durch Verglühen des Oxalates (Schützenberger, C. r. **120**, 663, 962, 1143).

Ce = 139,05 durch die Wasserbestimmung in dem kryst. Sulfat $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (Wyrouboff und Verneuil, C. r. **124**, 1233). — Ce = 139,8 (zwischen den Grenzen 140,05 und 139,55) durch Verglühen des Sulfates (vergl. Holm, Dissert. München **1902**).

Darstellung reiner Cersalze. Man erh. die Ceritnitrate mit einem bei 231° schmelzenden Gemenge von Kalium- und Natriumnitrat auf 300°. Cerdioxyd scheidet sich ab (Dennis und Magee, Z. anorg. Ch. **7**, 250). — Die Cerit-Ammondoppelnitrate (aus der Monazitverarbeitung) werden in neutraler Lsg. mit Ammonpersulfat erh. Es fällt basisches Cerisalz (Witt und Theel, B. **33**, 1315). — Die Ceritnitratlsg. wird durch Permanganat in Gegenwart von ZnO gefällt (Muthmann und Roelig, B. **31**, 1718). — Die Ceritoxalate werden in HNO_3 gelöst und in einer Platinschale, die als Anode dient, elektrolysirt. Hierauf wird mit Wasser verdünnt und mit NH_3 neutralisirt; es fällt Cerioxydhydrat, bezw. basisches Cerinitrat aus, welches, nach seiner Lsg., der Elektrolyse von Neuem unterworfen wird, bis der Cerniederschlag spektrumfrei geworden (Sterba, C. r. **133**, 221). Durch mehr als 200maliges fraktionirtes Krystallisiren von gereinigtem Ceroammonnitrat konnte Drossbach (B. **33**, 3506) keine Anzeichen für die zusammengesetzte Natur des Cers entdecken. — Holm konnte durch 50maliges fraktionirtes Fällen von Cerosulfatlsg. durch Oxalsäure keine Anzeichen für die Zerlegbarkeit des Cers auffinden (Dissert. München **1902**).

Titrirung. Man versetzt die schwach schwefelsaure Lsg., welche ausser Cer La, Di, Th enthalten möge, mit Ammonpersulfat, zerstört den Ueberschuss des Reagens durch Sieden und setzt zu der orangefarbenen Lsg. eine gemessene Menge H_2O_2. Reaktion:

$$2Ce(SO_4)_2 + H_2O_2 = Ce_2(SO_4)_3 + H_2SO_4 + O_2.$$

Der Ueberschuss an H_2O_2 wird durch Permanganat zurückfiltrirt (v. Knorre, Z. angew. Ch. **1897**, 685, 717).

Cermetall. Darstellung durch Elektrolyse des wasserfreien geschmolzenen Chlorides zwischen Kohlenelektroden bei einer Badspannung von durchschnittlich 35 Volt und 50 Amp. Die Schmelzung des Elektrolytes wird durch die Stromwärme bewirkt. Das wasserfreie Cerchlorid wird durch Erh. des Cerchloridammoniumchlorids dargestellt. Um die Badspannung zu erhöhen, setzt man der Schmelze während der Elektrolyse nach und nach wasserfreies $BaCl_2$ zu, wodurch die Schmelze die Eigenschaft erhält, die Anode nicht zu benetzen. Der erhaltene Regulus ist unter KCl umschmelzbar. Das Metall ist grau,

läuft an der Luft an, zersetzt Wasser bei gewöhnlicher T. langsam und verbrennt in der Flamme mit lebhaftem Glanz (Muthmann, A. **320,** 1).

CeO_2 ist, wenn das Pulver sehr fein ist, fast weiss (Wyrouboff und Verneuil, C. r. **124,** 1230). Cerdioxydpulver von gröberem Korn sind schwach gelb. Cerdioxyd existirt wahrscheinlich in verschiedenen polymeren Formen (Wyrouboff, C. r. **127,** 863; **128,** 1573). CeO_2 krystallisirt regulär in Würfeln und Kubooktaëdern vom SG. 7,314, bezw. 7,415, bezw. 7,995 (17°) aus Schmelzflüssen von 5 Thln. NaCl und 1 Thl. CeO_2, von 1 Thl. Borax und 2 Thln. CeO_2, von 20 Thln. $KHSO_4$ und 14 Thln. CeO_2 nach bezw. 8-, 11- und 24stündigem Erh. (Sterba, C. r. **133,** 294).

$CeO_3 . xH_2O$. Die Bildungswärme von Cerperoxydhydrat (nämlich des rothbraunen Niederschlages, der durch ammoniakalisches H_2O_2 in Cerosulfatlösungen entsteht) aus Cerdioxydhydrat und O beträgt — 20,392 Cal. (Pissarshewsky, Ж. **32,** 609).

$CeCl_4$. Beim Auflösen von Cerdioxydhydrat in methylalkoholischer HCl erhält man beim Eindunsten gelbe Krusten, die sich beim Trocknen zersetzen. Dagegen krystallisiren auf Zusatz von salzsaurem Pyridin, Chinolin, Triäthylamin beständige Doppelsalze, die sich von einer Säure H_2CeCl_6 ableiten lassen (Koppel, Z. anorg. Ch. **18,** 305).

Ce_2S_3. Braunschwarzes, pyrophorisches Pulver. Aus $Ce_2(SO_4)_3 . 8H_2O$ im H_2S-Strom (Muthmann, B. **32,** 3413).

$Ce_2(SO_4)_3 . 5H_2O$. Prismatische, büschelförmig angeordnete Krystalle. Besteht oberhalb 74° C.

$Ce_2(SO_4)_3 . 8H_2O$. Rhombische Pyramiden. Besteht zwischen 27,5° und 74°.

$Ce_2(SO_4)_3 . 12H_2O$. Haarfeine Nadeln; besteht unterhalb 27,5° (Muthmann und Rölig, Z. anorg. Ch. **16,** 450).

$Ce(SO_4)_2 . 4H_2O$. Gelb, in Wasser llösl., krystallisirt zuerst aus der konz. Lsg. von Cerisulfat.

$Ce_2(SO_4)_3 . 2Ce(SO_4)_2 . 20H_2O$. Grosse, rothbraune Krystalle. Aus der Mutterlauge des vorigen (Muthmann und Stützel, B. **33,** 1763).

Cernitrid entsteht, wenn Cerdioxyd mit Mg oder Al in einer N-Atmosphäre erh. wird (Matignon, C. r. **131,** 837).

$CeO . OH . NO_3$ $= (CeO_2)_4 . 4HNO_3$, weisser gelatinöser Niederschlag, wird erhalten aus der Lsg. des Hydroxydes in HNO_3 durch Verdünnen mit Wasser. Der Niederschlag soll ausbleiben, wenn man die Lsg. vorher erh. und längere Zeit stehen lässt (Wyrouboff, C. r. **127,** 863).

$Ce_2(CO_3)_3 . O_3 . 4K_2CO_3 . 12H_2O$, Cerperoxydkaliumkarbonat. Rothe trikline Krystalle, erhalten aus einer Lsg. von Cerokarbonat und Kaliumkarbonat durch Zusatz von H_2O_2 oder durch Luftdurchleiten. Lösl. in H_2SO_4 unter Entwickelung von CO_2, O_2 und Bildung von H_2O_2 (Job, C. r. **128,** 1234; A. ch. [7] **20,** 254; Baur, Z. anorg. Ch. **30,** 251).

CeC_2, Cerkarbid. Goldgelbe Kryst. SG. = 5,23. Entwickelt mit Wasser ca. $^3/_4$ C_2H_2 und $^1/_4$ CH_4 nebst einer geringen Menge flüssiger

Kohlenwasserstoffe (Pettersson, B. **28,** 2419; Moissan, C. r. **122,** 357). Es gibt daher wahrscheinlich noch ein anderes Cerkarbid von komplizirterer Zusammensetzung.

CeB_2O_5, Ceripyroborat. Gelbliche, in Wasser und Säuren unlösl. Krystalle. Erhalten durch Schmelzen von CeO_2 und Borsäure und Ausziehen der Schmelze mit kochendem Wasser (Holm, Dissert. München **1902**).

Lanthan.

i. AG. 138; d. AG. 137.

Darstellung. Trennung von Didym durch fraktionirtes Krystallisiren des Ammondoppelnitrates (v. Schéele, B. **32,** 409), durch Fällen der Nitrate mit MgO (Muthmann, B. **31,** 1718).

AG. = 139 (O = 16) nach Brauner (Proc. Chem. Soc. **17,** 63), durch Glühen des Sulfates bei 500°, wobei an den Analysenzahlen eine Korrektur wegen eines Gehaltes an saurem Sulfat anzubringen ist.

Das Kathodoluminescenzspektrum der Lanthanpräparate (Bettendorff, A. **263,** 174; Muthmann, B. **33,** 1748) rührt von einem geringen Gehalt an Praseodym her (Baur und Marc, B. **34,** 2460), welcher wohl auch die schwach röthliche Färbung des Lanthanoxyds verursacht.

Lanthanhydrür entsteht durch Erh. von La_2O_3 mit Mg oder Al in einer H-Atmosphäre (Matignon, C. r. **131,** 891).

$La_2O_5 . nH_2O$. Aus Lanthannitrat, Aetzkali und H_2O_2. Gelatinöser Niederschlag, auf Thon zu trocknen. Wird von Säuren zersetzt (Melikoff und Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **21,** 70).

Lanthannitrid entsteht durch Erh. von La_2O_3 mit Mg oder Al in einer N-Atmosphäre (Matignon).

La_2S_3. Gelbes Pulver, aus dem wasserfreien Sulfat im H_2S-Strom (Muthmann, B. **32,** 3413).

$La_2(SO_4)_3 . 9H_2O$. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 3,02, bei 14° C. 2,25, bei 100° 0,70 Thle. $La_2(SO_4)_3$ (Muthmann, B. **31,** 1718).

LaC_2, Lanthankarbid. Goldgelbe Kryst. SG. 4,7 (Pettersson, B. **28,** 2419). SG. 5,02 (Moissan, C. r. **123,** 148).

Neodym.

i. AG. 143,6; d. AG. 142,5.

Darstellung. Trennung von Pr durch fraktionirte Kryst. der Didymammondoppelnitrate (Brauner, Proc. Chem. Soc. **1897/8,** Nr. 191), oder durch fraktionirte Fällung der Lsg. der Erden in Chromsäure mit

Kaliumchromat (Muthmann), wobei das Pr in die ersten Fraktionen geht. Trennung von Gd und Sm durch Kaliumsulfat (Bettendorff, A. **270**, 376). Man trägt die konz. neutrale Erdnitratlsg. in ges. Kaliumsulfatlsg. (1—2 L. auf 100 g Oxyde) ein. Nd fällt sofort aus; Sm erst nach einigen Stunden; Gd bleibt in Lsg.

AG. = 143,63 (Brauner l. c.), 143,6 (Jones, Z. anorg. Ch. **19**, 339).

Spektrum. Schottländer, B. **25**,569; Brauner l. c.; Forsling, Bihang till kongl. svenska Vet. Ac. Handl. **18**, I, Nr. 4 u. 10; Muthmann, B. **32**, 2653).

Sind in Y_2O_3, La_2O_3, CaO und anderen weissen Oxyden, bezw. in deren Sulfaten geringe Mengen von Neodym enthalten, so leuchten dieselben unter dem Einfluss von Kathodenstrahlen mit einem für das Neodym charakteristischen Spektrum (Baur und Marc, B. **34**, 2460).

Neodymwasserstoff erhält man, wenn Nd_2O_3 mit Mg oder Al in einer Wasserstoffatmosphäre erh. wird. Das Hydrür entwickelt bei hoher T. einen merklichen Dissociationsdruck (Matignon, C. r. **131**, 891).

Nd_2O_3 ist gelblich, wenn es nicht sehr stark geglüht wurde, nach starkem Glühen dagegen taubengrau.

Nd_2O_5. Durch Glühen des Nitrates erhalten (Brauner l. c. und Proc. Chem. Soc. **17**, 68).

Nd_2S_3. Olivengrünes Pulver, durch Erh. des Sulfates im H_2S-Strom.

$NdCl_3$. Rosafarbene Krystalle, durch Erh. des Sulfides im HCl-Strom (Muthmann l. c.). Durch Erh. des wasserhaltigen Chlorides im HCl-Strom auf 160° (Matignon, C. r. **133**, 289).

$NdCl_3 . 6H_2O$. Bildungswärme:

$$NdCl_3 \text{ (fest)} + 6H_2O \text{ (fest)} = NdCl_3 . 6H_2O \text{ (fest)} + 18{,}8 \text{ Cal.}$$

Löslichkeit: 100 Thle. Lsg. enthalten bei 13° 49,6 Thle. $NdCl_3$, bei 100° 58,4 Thle. $NdCl_3$ (Matignon l. c.).

Neodymnitrid erhält man, wenn Nd_2O_3 mit Mg oder Al in einer N-Atmosphäre erh. wird (Matignon, C. r. **131**, 837).

NdC_2. Gelbe hexagonale Lamellen (Moissan, C. r. **131**, 595), aus 26 g Zuckerkohle und 250 g Nd_2O_3 im elektrischen Ofen.

$Nd_2(SO_4)_3 . 8H_2O$, monosymmetrisch. Löslichkeit: in 100 Thln. Wasser lösen sich bei 0° 9,5, bei 30° 5,03, bei 100° 2,21 Thle. $Nd_2(SO_4)_3$ auf (Muthmann, B. **31**, 1718).

Praseodym.

i. AG. 140,5; d. AG. 139,4.

Die von Bettendorff (A. **256,** 159) geäusserten Zweifel an der Einheitlichkeit des Praseodyms haben sich nicht erhärten lassen (v. Schéele, Z. anorg. Ch. **27,** 53) und darf man nach dem heutigen Stande der Kenntnisse das Praseodym für einheitlich ansehen.

Darstellung. Man trennt Praseodym von Neodym und Lanthan durch Fraktioniren der Ammondoppelnitrate und Fällen aus salpetersaurer Lsg. mit Oxalsäure (v. Schéele, Z. anorg. Ch. **17,** 310; **27,** 53) oder durch Fraktioniren der Ammondoppelnitrate allein (Brauner, Proc. Chem. Soc. **1897/8,** Nr. 191, 70).

AG. 140,40 (v. Schéele), 140,94 (Brauner, Proc. Chem. Soc. **17,** 65), 140,45 (Jones, Z. anorg. Ch. **19,** 339).

Spektrum. Brauner l. c.; Schottländer, Forsling, Muthmann, Baur und Marc (c. f. Neodym).

Praseodymhydrür entsteht unter denselben Bedingungen wie Neodymhydrür (c. f.).

Pr_2O_3 ist ein hellgelbgrünes Pulver. SG. 7,068. Nimmt an der Luft leicht CO_2 auf (Schéele, Brauner).

Pr_2O_4, Praseodymtetroxyd. SG. 5,978 bei 20°. Schwarzes Pulver. Wird am besten durch Schmelzen des Nitrates mit Salpeter erhalten. Es gibt keine H_2O_2-Reaktion, zersetzt H_2O_2 in saurer Lsg., entwickelt Cl mit HCl. Verhalten vergleichbar dem CeO_2.

$Pr_2O_5 . xH_2O$, Praseodymperoxydhydrat. Aus Praseodymlsgn. mit alkal. H_2O_2. Gibt mit Ae., H_2SO_4 und CrO_3 Reaktion auf H_2O_2 (Brauner, Proc. Chem. Soc. **17,** 66).

Praseodymnitrid entsteht unter denselben Bedingungen wie Neodymnitrid (c. f.).

$PrCl_3 . 7H_2O$, Praseodymchlorid. Zerfliessliche Kryst.

$PrBr_3 . 6H_2O$, Praseodymbromid. Die Lsg. zersetzt sich beim Eindampfen.

$PrCl_3 . PtCl_4 . 12H_2O$. Grosse gelbe Kryst.

$PrBr_3 . PtBr_4 . 10H_2O$. Dunkelrothe zerfliessliche Kryst.

$PrCl_3 . AuCl_3 . 10H_2O$. Grosse, etwas zerfliessliche Kryst.

$2Pr(CN)_3 . 3Pt(CN)_2 . 18H_2O$. Aus dem Sulfat mit $Ba(CN)_2$ und $Pt(CN)_2 . 4H_2O$. Fluorescirende Prismen.

$Pr(NO_3)_3 . 6H_2O$, Praseodymnitrat. Lange nadelförmige zerfliessliche Kryst.

$Pr(NO_3)_3 . 2NaNO_3 . H_2O$. Kleine zerfliessliche Nadeln.

$Pr(NO_3)_3 . 2NH_4NO_3 . 4H_2O$. Grosse, schön ausgebildete zerfliessliche Kryst.

$Pr_2(SO_4)_3$. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 23,64 Thle., bei 20° 17,7 Thle. (v. Schéele).

$Pr_2(SO_4)_3 . 12H_2O$. Haarfeine Krystallbüschel, aus Sulfatlsgn. bei 0^0 zu erhalten. Bei Zimmer-T. unbeständig.

$Pr_2(SO_4)_3 . 8H_2O$. Aus Sulfatlsgn. zwischen 0^0 und 80^0. Monosymmetrische Kryst. 100 Thle. Wasser lösen bei 0^0 19,79 Thle., bei 35^0 10,3 Thle., bei 75^0 4,13 Thle. $Pr_2(SO_4)_3$.

$Pr_2(SO_4)_3 . 5H_2O$. Aus ges. Lsgn. des Oktohydrates bei 85^0; feine Nadeln (Muthmann).

$Pr_2(SO_4)_3 . 3K_2SO_4 . H_2O$. Sehr schwer lösl.

$Pr_2(SO_4)_3 . (NH_4)_2SO_4 . 8H_2O$. Grosse, luftbeständige, schwer lösl. Kryst.

$Pr_2(SeO_4)_3 . 8H_2O$. Gut ausgebildete, ziemlich schwer lösl. Kryst.

$Pr_2(SeO_4)_3 . 5H_2O$.

$Pr_2(SeO_4)_3$.

$Pr_2(SeO_4)_3 . 3K_2SeO_4 . 4H_2O$.

$Pr_2(SeO_6)_3 . 12H_2O$. Aus dem Baryumdithionat und Sulfat.

$Pr_2(SeO_3)_3 . H_2SeO_3 . 3H_2O$. Durch Fällen einer Lsg. von Sulfat mit Na_2SeO_3 und Zusatz von H_2SeO_3.

$Pr_2(CO_3)_3 . 8H_2O$. Durch Einleiten von CO_2 in Wasser, worin Hydroxyd suspendirt ist.

$Pr(C_2H_3O_2)_3 . 2H_2O$. Feine Nadeln (v. Schéele, Z. anorg. Ch. **18,** 352).

PrC_2, Praseodymkarbid. Gelbe, hexagonale Kryst. (Moissan, C. r. **131,** 595).

Pr_2S_3, Praseodymsulfid. Hellchokoladenfarben (Muthmann, B. **32,** 3413).

Gadolinium.

i. AG. 156; d. AG. 155.

Darstellung. Aus den Orthiten von Stromboë und Hitteroë nach Bettendorff. Man scheidet das Didym und Samarium mit Kaliumsulfat ab, das Terbium mit NH_3, die letzten Reste der bunten Erden wieder mit Kaliumsulfat (A. **270,** 376). Oder man kryst. das Gemenge der Oxyde von Y, Er, Gd und fraktionirt aus konz., schwach saurer Nitratlsg. (Benedicks, Z. anorg. Ch. **22,** 393). AG. 156,33 (Bettendorff), 156,38 (Benedicks), 156,33 (Marc, Dissert. 1902). Funkenspektrum: Demarçay, C. r. **131,** 343.

Das Kathodoluminescenzspektrum des Gd_2O_3 rührt von geringen Mengen Nd, resp. Er her (Baur und Marc l. c.).

Gd_2O_3. Nach Bettendorff schwach gelblich; nach dem Erh. im H-Strom hat es einen Stich ins Graue. Nach Benedicks ist es weiss. — Salze (Benedicks l. c.):

$GdCl_3 . 6H_2O$. Quadratische Doppelpyramiden.

$GdBr_3 . 6H_2O$. Rhombische Tafeln.

$GdCl_3 . PtCl_4 . 10 H_2O$. Orangegelbe Prismen.

$GdCl_3 . AuCl_4 . 10 H_2O$. Gelbe Tafeln.

$2 Gd(CN)_3 . 3 Pt(CN)_2 . 18 H_2O$. Kirschrothe rhombische verwitternde Kryst.

$Gd(NO_3)_3 . 6\frac{1}{2} H_2O$. Aus neutraler Lsg. Asymmetrisch.

$Gd(NO_3)_3 . 5 H_2O$. Aus saurer Lsg. Monosymmetrisch.

$Gd_2(SO_4)_3 . 8 H_2O$. Kleine glänzende Kryst.

$Gd_2(SO_4)_3 . K_2SO_4 . 2 H_2O$.

$Gd_2(SeO_4)_3 . 10 H_2O$. Monokline Prismen.

$Gd_2(SeO_4)_3 . 8 H_2O$. Perlmutterglänzende Krystalle, bei Wasserbad-T. erhalten.

$Gd_2(SeO_3)_3 . H_2SeO_3 . 6 H_2O$. Durch Fällung des Acetates mit Na_2SeO_3 und H_2SeO_3.

$Gd(OH)(CO_3) . H_2O$. Durch Einleiten von CO_2 in eine wässerige Suspension von $Gd(OH)_3$.

$Gd_2(CO_3)_3 . 13 H_2O$. Wie das vorige; bei längerem CO_2-Einleiten.

$Gd(C_2H_3O_2)_3 . 4 H_2O$. Asymmetrisch, sehr wlösl.

Samarium.

i. AG. 150; d. AG. 148,9.

Absorptionsspektrum vergl. Forsling, Bihang kongl. svenska Vet. Acad. Handlingar **18,** I, Nr. IV und X. Die charakteristischen Banden sind λ 487—475 und λ 467—462 (Marc, Dissert. München 1902).

Matignon (C. r. **131,** 837, 891) beobachtet Bildung von Nitrid und Hydrür, wenn Samariumoxyd mit Mg in einer N-, bezw. H-Atmosphäre erh. wird.

Moissan (C. r. **131,** 924) beschreibt ein Karbid, **SmC_2**, welches in seinen Eigenschaften dem Yttriumkarbid ähnlich ist. Hexagonale, durchsichtige, gelbe Krystalle; zersetzt Wasser unter Entwickelung von C_2H_2, zersetzt sich im H_2S-Strom zu einem Sulfid.

Demarçay untersucht das Funkenspektrum des Sm. Es ist wenig charakteristisch. Hauptlinien λ 3568,2, 3592,5, 3609,2 (C. r. **131,** 995).

Terbium.

Krüss und Hofmann (Z. anorg. Ch. **4,** 27) zerlegen die nach den Angaben von Marignac und Lecocq (A. ch. **14,** 247; C. r. **102,** 395) dargestellte Terbinerde vom AG. 158,4 mittelst fraktionirter Fällung mit salzsaurem Anilin in zwei Komponenten vom AG. 163 bezw. 152,4.

Marc (Dissert. München **1902**) fraktionirt Ytteriterden (aus der Monazitverarbeitung) mit NH_3 und erhält aus den letzten Fraktionen eine erbiumfreie, braune Erde vom AG. 158, deren Absorptionsspektrum in salpetersaurer Lsg. mit demjenigen eines Holmiumpräparates von Nilson übereinstimmt. Die Hauptbande liegt bei λ 454—449. Weitere Banden bei λ 640 und λ 536 sind schwach. Diese Erde liess sich mit Oxalsäure zerlegen in Fraktionen vom AG. 161,2 bezw. 151,9. Beide Oxyde sind braun und entwickeln mit HCl nahe gleiche Mengen Chlor, wonach sich ein Gehalt von 1,56 bezw. 1,58 % Terbiumsuperoxyd (TeO_2) in den beiden Erden berechnet. Im Uebrigen bestehen die beiden Erden wohl aus einem Gemenge von Yttria und Ytterbinerde. — Im H-Strom werden die braunen, terbiumhaltigen Erden weiss und verlieren so viel an Gewicht, als dem Uebergang von TeO_2 in Te_2O_3 entspricht. — Die Terbiumpräparate der früheren Autoren enthielten noch weniger Terbium, weswegen die Gewichtsabnahme der betreffenden Erden im H-Strom als unmerklich angegeben wurde.

Erbium, Ytterbium u. s. w.

Ueber Erbium und Ytterbium wurden in den letzten 10 Jahren neue Untersuchungen nicht veröffentlicht. Dass das alte Erbium aus zwei Komponenten, nämlich **Erbium** und **Holmium**, besteht, ist neuerdings von Marc (B. **35**, 2382) wieder beobachtet worden. Folgende Absorptionsstreifen sind für das Holmium charakteristisch (cf. Soret, C. r. **91**, 378): λ 640, 536, 486, 454—449.

Was das **Thulium** Cleve's (C. r. **91**, 328) anbetrifft, so ist dasselbe vielleicht ein durch wechselnde Mengen von Holmium und Terbium verunreinigtes Gemisch von Ytterbium-Yttrium; ebenso darf das **Decipium** (vergl. Delafontaine, C. r. **87**, 632) vorläufig wohl als ein Gemisch von Gadolinium-Yttrium, gefärbt durch Praseodym, angesehen werden (Marc l. c., S. 2390).

Dass **Philippium** und **Soret's X** mit **Holmium**, **Mosandrium** mit **Terbium** identisch sind, ist bereits von Lecoq de Boisbaudran (C. r. **89**, 516) erwiesen worden.

Das von Crookes (Proc. R. Soc. **65**, 237) angekündigte **Victorium** und das von Demarçay (C. r. **132**, 1484) vermuthete **Europium** sind nur durch Luminescenzspektren charakterisirt, welche nach Baur und Marc (B. **34**, 2460) durch kleine Verunreinigungen mit bunten Erden herrühren.

Zur Systematik der seltenen Erden stellt Marc (B. **35**, 2387) folgende Tabelle auf:

I. schwächer basisch als Yttria:

Ytterbium	Holmium	Erbium	Terbium
AG. 173	AG. 164		AG. ?
	(166)	(160)	

II. stärker basisch als Yttria:

Gadolinium	Samarium	Neodym	Praseodym
AG. 156	AG. 150	AG, 143	AG. 140.

Die beiden Reihen ordnen sich nach den Eigenschaften ihrer Glieder paarweise in vier Gruppen:

1. Ytterbium, Gadolinium } Oxyde und Salze farblos, kein Absorptionsspektrum.
2. Holmium, Samarium } Oxyde gelb, Salze hellgelb. Absorptionsspektrum.
3. Erbium, Neodym } Oxyde rosa, resp. taubengrau, Salze roth. Absorptionsspektrum.
4. Terbium, Praseodym } Oxyde intensiv braun, zwei Oxydationsstufen, gefärbte Salze. Absorptionspektrum.

Im periodischen System wären obige beiden Reihen an die Stelle des Lanthans, bezw. Ytterbiums zu setzen und mit XLa (oder XCe) und XEr zu bezeichnen. Man hätte in Uebereinstimmung mit Biltz (B. **35,** 562) diese beiden Reihen in Analogie zu setzen mit den entsprechenden der jetzigen 9. Gruppe des periodischen Systems (nämlich Fe, Ni, Co und Ru, Rh, Pd). So wie Biltz diese als XFe und XPd in die 8. Gruppe einbeziehen möchte, ebenso wären die aufgeführten seltenen Erden als XLa und XEr in der 4. Gruppe unterzubringen.

Muthmann.

Bor.

i. AG. 11.

Vorkommen. Borsäure kommt im Turmalin vor (George W. Sargent, Am. Soc. **21,** 858—888; Ch. C. **1899,** II, 886) und in der Asche der Früchte der Obstbäume (E. Hotter, Z. Nahrungsm. Hyg. Waaren **9,** 1—4; Ch. C. **1895,** I, 393; Tabelle daselbst).

Fast alle vegetabilischen Materien enthalten Borsäure, der thierische Körper dagegen scheint keine Borsäure aufzunehmen, da dieselbe nicht im Blut, wohl aber im Harn nachgewiesen werden konnte (H. Jay, C. r. **121,** 896; Z. anorg. Ch. **13,** 366; Ch. C. **1896,** I, 192). Der Gehalt an Borsäure in den Aschen der Früchte schwankt zwischen 1,5—6,4 g pro kg, Gramineen absorbiren Borsäure am wenigsten leicht, desgl. einige Pilze und die Kresse. — Die Borsäure ist über den grössten Theil der Erde, wenn nicht über die ganze Erde verbreitet.

Darstellung. Durch Reduktion der B_2O_3 mittelst Al-Pulver (Goldschmidt, Elektrochem. Z. **4,** 494; Ch. Soc. Ind. **17** [1898], 543—545).

Technische Darstellung von Bor. Man lässt metallisches Na auf eine geschmolzene Mischung von B_2O_3 mit MgNaCl einwirken, behandelt die erkaltete Masse mit HCl und trocknet das zurückbleibende B, das ähnliche katalytische Oberflächenwirkung wie Platinschwarz besitzt. Mit derartigem B präparirte C bildet einen sehr wirksamen Pol für galvanische Elemente (H. N. Warren, Ch. N. **74,** 64; Z. anorg. Ch. **14,** 204; Ch. C. **1896,** II, 603).

Amorphes Bor, durch Einwirkung von K auf pulverförmiges Borsäureanhydrid in einer geschlossenen Metallröhre erhalten, enthält neben 44 % B noch 14 % K und beträchtliche Mengen des Metalls, aus dem die Röhre besteht (Henri Moissan, A. ch. [7] **6,** 296—320; Z. anorg. Ch. **13,** 366—370; Ch. C. **1895,** II, 857—858). Nach der Methode von Wöhler und Déville erhält man 50—70%iges B, daneben Fe, Na, Borstickstoff und Borwasserstoff. Wird statt des Fe-Tiegels ein Pt-Tiegel angewendet, so wird auch dieser stark angegriffen (l. c.). Nach Berzelius dargestelltes B enthält neben 50 % B Fe, K und Borstickstoff (l. c.). Das bisher als amorphes B angesehene Pulver, aus Alkalimetallen und Borsäureanhydrid erhalten, ist also eine Mischung von B, Boralkali, Boreisen, Borwasserstoff, Borstickstoff und Borsäure.

Geuther (J. **1865**, 126; l. c.) reduzirte Natriumfluorborat durch Mg, Gattermann (B. **23**, 195) liess Mg auf Natriumborat wirken (l. c.), C. Winkler (B. **23**, 772; l. c.) zeigte, dass bei Anwendung der theoretischen Menge oder eines Ueberschusses von Mg immer eine Mischung von Bor- und Bormagnesiumverbindungen entsteht. Er isolirte Mg_9B_2 und Mg_5B_2. — Bei einem grossen Ueberschuss von Borsäureanhydrid entsteht in der Hauptsache B, daneben kryst. Magnesiumborat, das in H_2O unlösl., in HCl lösl. ist, ferner 2 Magnesiumborverbindungen, von denen die eine von H_2O zersetzt wird, während die andere von H_2O, HNO_3 und HCl nicht angegriffen wird (Moissan l. c.).

Zur Darstellung amorphen Bors schlägt Moissan (l. c.) folgenden Weg ein: 210 g reines, pulverisirtes, durch wiederholtes Schmelzen von H_2O befreites B_2O_3 wird mit 70 g sehr reinem, besonders Fe- und SiO_2-freien Mg-Pulver sorgfältig gemischt, in einen Perrot'schen Ofen, der vorher zur Rothglut gebracht ist, in einen verdeckten hessischen Tiegel gebracht. Nach ca. 5 Min. beginnt die Reaktion, der Tiegel wird weissglühend. Der nach dem Erkalten erhaltene Kuchen ist durchsetzt von weissen Krystallen des Magnesiumborates. Nach Entfernung der schwarzen Schicht des Kuchens wird die pulverisirte braune Masse mit vielem kochenden H_2O und reiner HCl behandelt, schliesslich 5—6mal mit konz. HCl ausgekocht, der Rückstand mit dest. H_2O gewaschen und mit einer 10%igen Kaliumalkoholatlsg. gekocht. Nach dem Auswaschen wird mit halbverd. HFl im Pt-Gefäss mit Pt-Rückflusskühler gekocht, nochmals sorgfältig gewaschen und auf Thonplatten im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Das braune Pulver enthielt 93,97 bis 95 % B, 2,28—4,05 % Mg und 1,18—1,6 % Unlösliches, enthält also wohl noch etwas Bormagnesium. Es wurde nochmals mit überschüssigem B_2O_3 vermischt und wie eben angegeben behandelt. Es resultirt ein etwas helleres Pulver, das 98,30 % B, 0,37 % Mg und 1,18 % Unlösliches, hauptsächlich Borstickstoff enthält. Um den aus den Verbrennungsgasen herrührenden N unschädlich zu machen, umgibt man den Tiegel, in dem die Reaktion vor sich geht, in einem anderen Tiegel vollständig mit einer Mischung von Titansäure und C. Das so erhaltene Pulver enthält 99,2—99,6 % B. Von grosser Reinheit erhält man das B, allerdings bei sehr geringer Ausbeute, wenn man die Reduktion der in einem Porzellanschiffchen enthaltenen Mischung in einer Porzellanröhre innerhalb einer N-freien H-Atmosphäre ausführt.

Amorphes Bor von Merck enthielt glasähnliche Körnchen von B_2O_3, wenig Fe, 9,81 und 8,32 % H_2O, im Mittel 9,07 %, was 20,83 % H_3BO_3 entsprechen würde. Das H_2O war bei 110° nicht flüchtig (N. A. Orlow, Ch. Z. **25**, 465; Ch. C. **1901**, II, 14).

Eigenschaften. Das amorphe B ist ein hellbraunes Pulver. SG. = 2,45. Im Kohlentiegel der Einwirkung des elektrischen Flammenbogens ausgesetzt, nimmt es eine rothe Färbung an, strahlt einen lebhaften grünen Schein aus und verflüchtigt sich, ohne vorher zu schmelzen. An den Elektroden findet man schwarze, aus Borkarbid bestehende Massen (Moissan, C. r. **117**, 423—425; Z. anorg. Ch. **5**, 400). Im elektrischen Ofen nicht schmelzbar. In einer H-Atmosphäre auf 1500° erh. ballt es sich etwas zusammen, ohne das SG. zu ändern. Die elektrische Leitfähigkeit ist sehr gering. An der Luft erh. ver-

brennt es bei ca. 700°, in O erh. verbrennt es mit intensiv leuchtender grüner Flamme, die wenig chemisch wirksame Strahlen besitzt. Mit S verbindet es sich unter intensiver Lichterscheinung bei 610°. In einer Cl-Atmosphäre findet bei 410° eine lebhafte Reaktion statt. Mit Br verbindet es sich bei 700°. Bromwasser greift es langsam an, schneller, wenn die Lsg. KBr enthält. Mit Joddampf tritt bei 1250° noch keine Reaktion ein. Bei 900° wirkt N noch nicht ein, bei 1230° entsteht leicht Borstickstoff. P, As und Sb zeigen bei 750° noch keine Einwirkung, mit C und Si entsteht bei starkem Erh. keine Verbindung, doch entsteht im elektrischen Flammenbogen in einer H-Atmosphäre kryst. B (Z. anorg. Ch. 8, 231). Alkalimetalle scheinen sich mit B nicht zu verbinden, Mg geht schon bei Rothglut eine Verbindung ein, Ag und Pt bei nicht sehr hoher T., Fe und Al erst bei sehr starkem Erh. Säuren wirken sehr energisch auf amorphes B. H_2SO_4 wird bei 250° unter Bildung von SO_2 zersetzt, mit konz. HNO_3 tritt Reaktion unter Feuererscheinung ein. P_2O_5 wird bei 800° reduzirt unter Freiwerden von P, ebenso As_2O_5 und As_2O_3. In einer warmen Lsg. von HJO_3 wird J gefällt. Gasförmige HFl und HCl wirken erst bei Rothglut, HJ noch nicht bei 1300°. SO_2 wird unterhalb Rothglut zu S reduzirt, H_2O-Dampf bei Rothglut unter Feuererscheinung. CO wird bei 1200° unter Abscheidung von C reduzirt, SiO_2 bei Weissglut. In einem NO-Strom erh. verbrennt B bei Rothglut, NO_2 zeigt keine Reaktion (l. c.).

Metalloxyde, mit Ausnahme der Oxyde der Alkalien und alkalischen Erden, werden beim Erw. mit B unter heftiger Reaktion reduzirt. Mit PbO_2 im Mörser verrieben explodirt es heftig. Amorphes B mit S und KNO_3 gemischt, gibt ein kräftiges Sprengpulver, das unterhalb Rothglut explodirt (l. c.).

Beim Schmelzen von B mit KOH tritt lebhafte H-Entwickelung auf. Auf geschmolzenes $KClO_3$ geworfen verbrennt es unter intensiver Lichterscheinung. Alkalifluoride werden erst in der Rothglut angegriffen. Mit Zink- und Bleifluorid tritt bei Rothglut lebhafte Reaktion ein, beim Verreiben mit AgFl im Mörser heftige Reaktion unter Feuererscheinung und Detonation. Chloriden gegenüber ist amorphes B beständiger. Mit Hg_2Cl_2 entsteht bei 700° Borchlorid und Hg-Dampf. Zinn- und Wismuthjodid werden leicht reduzirt, die übrigen Jodide sind beständig. Geschmolzene Sulfate werden unter heftiger Feuererscheinung zu Sulfiden reduzirt.

Amorphes B ist in geschmolzenem Alkalinitrat noch bei 400° beständig, bei Zersetzung des Nitrats jedoch tritt heftige Reaktion ein. Mit KNO_2 tritt Zersetzung unter starker Wärmeentwickelung und Feuererscheinung ein. Na_2CO_3 wird bei Rothglut unter heftiger Reaktion zersetzt. $KMnO_4$-Lsg. wird schon in der Kälte entfärbt, Fe_2Cl_6 in Fe_2Cl_4 reduzirt. Aus $AgNO_3$-Lsg. werden schöne Ag-Krystalle abgeschieden, Platin-, Palladium- und Goldchlorid-Lsgn. reduzirt (l. c.).

Amorphes B vereinigt sich leichter mit Metalloiden als mit Metallen, besitzt grosse Affinität zum Fl, Cl, O und S. Sein Reduktionsvermögen ist energischer als das des C und Si, deren Oxyde bei Rothglut zersetzt werden. In der Gesammtheit seiner Eigenschaften steht es in naher Beziehung zum C (l. c.).

Atomgewicht. Wahrscheinlichstes AG. ist 10,95 (T. W. Richards, Am. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342). — F. P. Armitage fand 10,959 (O = 16) und 10,928 (Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. 188, 21—24; Ch. C. **1898,** I, 657). — Unter Anwendung von Borsulfid gelangte Henri Gautier (C. r. **129,** 595—598; Ch. C. **1899,** II, 1042—1043) zu dem AG. 11,041 mit einem wahrscheinlichen Fehler von ± 0,017, bei Borkohlenstoff B_6C zu 10,997. Bei Anwendung von Borbromid wurde gefunden 11,021 (mittlerer Fehler ± 0,006), von Borchlorid 11,011 (mittlerer Fehler ± 0,008, woraus der Mittelwerth 11,016 sich ergibt) (Gautier, C. r. **129,** 678—681; Ch. C. **1899,** II, 1092—1093). — AG. nach G. Hinrichs = 11,004 (C. r. **130,** 1712 bis 1714; Ch. C. **1900,** II, 238).

Die Atomrefraktion des B variirt nur sehr wenig mit dem Wechseln der Verbindungen, in welche dasselbe eintritt. — Für die Formel n^2 beträgt die mittlere Atomrefraktion, auf Borsäureanhydrid bezogen, 3,8 (Linie H_α); für die Formel n = 4,44. Die Borsäureäther verhalten sich dabei wie die Summe von Borsäureanhydrid und Alk. minus H_2O (A. Ghira, G. [1893] **5,** 452; Z. anorg. Ch. **5,** 95).

Werthigkeit. Im Ammoniakbormethid

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & CH_3 & & \\ & & | & & | & & \\ H & — & N & = & B & — & CH_3 \\ & & | & & | & & \\ & & H & & CH_3 & & \end{array}$$

und im Diboräthopentaäthylat

$$\begin{array}{ccccccc} & & O.C_2H_5 & & O.C_2H_5 & & \\ & & | & & | & & \\ C_2H_5—O & — & B & = & B & — & C_2H_5 \\ & & | & & | & & \\ & & O.C_2H_5 & & O.C_2H_5 & & \end{array}$$

ist das B fünfwerthig (Edward Frankland, Proc. R. Soc. **25,** 165; C. r. **127,** 798—799; Ch. C. **1899,** I, 23).

Spezifische Wärme nach Moissan und Gautier (A. ch. [7] **7,** 568—573; Z. anorg. Ch. **15,** 350; Ch. C. **1896,** I, 1049) zwischen 0° und 100° = 0,3066; zwischen 0° und 192° = 0,3407; zwischen 0° und 235° = 0,3573. Die Atomwärme 6,4 wird also bei 400° erreicht.

Die spez. Wärme des reinen amorphen Bors ist bei 100—233° proportional der T. und würde bei ca. 400° der Atomwärme 6,4 entsprechen. Die nach dem Dulong-Petit'schen Gesetz erforderliche spez. Wärme liegt also bei bedeutend niedrigerer T., als nach den Werner'schen Versuchen anzunehmen war (Moissan und Gautier, A. ch. [7] **7,** 573; Z. anorg. Ch. **14,** 204).

In innigem Gemisch mit sehr hoch erh. Al_2O_3 verhält sich B unter Umständen wie C (Duboin und Gautier, C. r. **129,** 217—218; Ch. C. **1899,** II, 470).

Bor ist nach Fittica (Ch. Z. **25,** 919—930, 978; Ch. C. **1901,** II, 1142, 1296—1297) eine Siliciumsauerstoffverbindung, vielleicht noch in Vereinigung mit C, welche Annahme C. Councler bestreitet (Ch. Z. **25,** 977—978; Ch. C. **1901,** II, 1296).

Anwendung. Ersatz des C durch B im geschmolzenen Roheisen. B und Si treiben C im geschmolzenen Roheisen oder in einem geschmolzenen Eisenkarbid aus. Die vollständige Ersetzung des C scheitert daran, dass sich ein Gleichgewichtszustand zwischen Eisenkarbid und Eisensilicium bildet, der je nach dem Wechsel der T. und der Beimengungen schwankt (Moissan, C. r. **119**, 1172—1175; Z. anorg. Ch. **9**, 244).

Bor und Wasserstoff.

Borwasserstoff B_3H_3 entsteht durch Einwirkung von HCl auf Bormagnesium. Beim Durchleiten des so erhaltenen Gases durch eine mit flüss. Luft gekühlte Waschflasche schieden sich weisse Krystalle ab, welche sich beim Erwärmen verflüssigten und sich unter Bildung eines unangenehm riechenden, mit grüner Flamme brennenden Gases vom SG. 19,36 verflüchtigten. Durch den elektrischen Funken wird das Gas zersetzt, die Vol. vor und nach der Zersetzung verhielten sich wie 2 : 3. Ist im Wasser unlösl., recht beständig, besteht wahrscheinlich wesentlich aus Borwasserstoff H_3B_3. — Es scheint eine beständige und eine unbeständige Verbindung H_3B_3 zu existiren. Existenzfähig scheinen folgende Wasserstoffverbindungen des B zu sein:

BH_3 $\quad H_2B-BH_2 \quad H_2B-BH-BH_2$ gesättigt,

$HB=BH \quad H_2B-B=BH$ ungesättigt,

$$\begin{array}{c} BH \\ / \quad \backslash \\ HB - BH \end{array}$$ cyklogesättigt,

$$\begin{array}{c} BH \\ / \quad \backslash \\ B = B \end{array}$$ cykloungesättigt

(W. Ramsay und H. S. Hatfield, Proc. Ch. Soc. **17**, 152—154; Ch. C. **1901**, II, 164—165).

Bor und Sauerstoff.

Borsäure.

Konstitution der Borsäuren:

$$\text{Borsäure} = B(OH)_3,$$

$$\text{Metallsäure (I. Anhydrid)} = B(OH){<}^{O}_{O}{>}B(OH),$$

$$\text{Pyroborsäure (II. Anhydrid)} = B(OH){<}^{O}_{O}{>}B-O-B{<}^{O}_{O}{>}B(OH),$$

$$\text{Bortrioxyd (III. Anhydrid)} = B_2O_3$$

(Karl Zulkowski, Ch. Ind. **23**, 108—114; Ch. C. **1900**, I, 1041).

Darstellung. Borsauren Kalk enthaltende Rohstoffe werden mit Siliciumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffsäure behandelt:

$$\text{I. } 2CaB_4O_7 + SiFl_4 = 4B_2O_3 + 2CaFl_2 + SiO_2,$$

$$\text{II. } 3CaB_4O_7 + H_2SiFl_6 + 19H_2O = 12H_3BO_3 + 3CaFl_2 + Si(OH)_4.$$

Wenn genügend Siliciumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffsäure vorhanden ist, wird auch aus borsaurem Natron (z. B. Boronatroncalcit) Borsäure abgeschieden. Man leitet das Siliciumfluorid in geeigneter Weise über das fein gemahlene Rohmaterial und trennt die Borsäure vom Rückstand durch Auslaugen bezw. Auskochen und Filtriren oder zieht sie als mehrfach borsaures Salz aus. — Mit Kieselfluorwasserstoffsäure kocht man den gemahlenen borsauren Kalk in genügender Menge und Konzentration (Rickmann und Rappe, P. **19,** 210; D.R.P. 96196; Ch. C. **1898,** I, 1181—1182).

Beim Kochen von Boronatroncalcit mit wässeriger Natriumbisulfit-Lsg. geht alle Borsäure in Form von Natriumborat in Lsg., Kalk bleibt als Calciumsulfit ungelöst zurück:

$$(Na_2O.2B_2O_3+2CaO.3B_2O_3)+2NaHSO_3=2Na_2O.5B_2O_3+2CaSO_3+H_2O.$$

Der Vorgang beim Behandeln von Boronatroncalcit mit Calciumbisulfit ist analog:

$$(Na_2O.2B_2O_3+2CaO.3B_2O_3)+2(CaH_2.2SO_3) = Na_2O.5B_2O_3+4CaSO_3+2H_2O.$$

Pandermit, Calciumborat, liefert mit Natriumbisulfit saures Natriumborat, mit Calciumbisulfit dagegen freie Borsäure:

$$(4CaO.5B_2O_3)+4(NaHSO_3)=(2Na_2O.5B_2O_3)+4CaSO_3+2H_2O,$$

$$(4CaO.5B_2O_3)+4(CaH_2.2SO_3)+11H_2O=8CaSO_3+10B(OH)_3$$

(Chem. Fabrik Bettenhausen, Z. a. Ch. **1895,** 385).

Die zweckmässig calcinirten Borate werden mit NH_4Cl-Lsg. gekocht, aus Antheilen der Flüss. die Borsäure abgeschieden und die restirenden Mutterlaugen dem Betrieb wieder zugeführt. Hierdurch wird die Einwirkung der freien Borsäure auf die entstandenen Chlorlaugen vermieden (Chenal Douilhet & Co., P. **21,** 712; D.R.P. 110421; Ch. C. **1900,** II, 228).

Fein pulverisirtes, unreines Calcium- oder Magnesiumborat wird in H_2O suspendirt (275 g auf 1 L. H_2O), Cl bei 60—80° eingeleitet:

$$3(Ca_2B_4O_8.3H_2O)+6Cl_2+9H_2O=12H_3BO_3+5CaCl_2+Ca(ClO_3)_2.$$

Die beim Abkühlen auf 15—20°, event. auch auf —10°, sich ausscheidende Borsäure wird durch Umkryst. gereinigt. Die Mutterlauge kann zur Herstellung einer neuen Boratemulsion dienen und wird nach Abscheidung der zweiten Menge Borsäure auf Chlorat verarbeitet (Charles Clifton Moore, D.R.P. Kl. 12i, Nr. 118073; Ch. C. **1901,** I, 547).

Zur Gewinnung von H_3BO_3 werden H_3BO_3-haltige, feingemahlene Mineralien (z. B. Boronatroncalcite) mit H_2O angerührt, durch das Gemisch CO_2 oder CO_2 enthaltende Gasgemenge gedrückt und der entstandene Niederschlag ($CaCO_3$) abfiltrirt. Das Filtr. enthält ein saures Borat. Durch Behandeln mit Mineralsäuren fällt H_3BO_3 aus, welche eventuell zur Herstellung von Borax benutzt wird (Chem. Fabrik Bettenhausen, Marquart und Schulz, P. **14,** 1133; D.R.P. 71310; Ch. C. **1894,** I, 64). An Stelle von CO_2 kann auch SO_2 verwendet werden (Chem. Fabrik Bettenhausen, Marquart und Schulz, P. **14,** 1133; D.R.P. 72012; Zus.-Pat. zu Nr. 71310; Ch. C. **1894,** I, 486). — Das Aufschliessen kann auch mit Bisulfiden der Alkalien und Erdalkalien vorgenommen werden (dies., P. **16,** 553; D.R.P.

81886; Zus.-Pat. zu Nr. 71310; Zus.-Pat. zu Nr. 72012; Ch. C. **1895,** II, 671).

Borsäure und NaCl bei 100° (Metaborsäure) erh. geben nur H_2O ab, erh. man sie jedoch auf 140° (Tetraborsäure), so tritt starke HCl-Entwickelung ein, welche bis zur völligen Umwandlung der Metaborsäure in Tetraborsäure dauert, beim weiteren Erh. bis zur Bildung von Borsäureanhydrid tritt keine HCl mehr auf. Wasserzusatz zu der erh. Mischung bedingt bei erneutem Erh. wieder HCl-Entwickelung, die um so stärker ist, je mehr man vorher abgekühlt hat. Leitet man nach dem Aufhören der HCl-Entwickelung H_2O-Dampf ein, so bleibt die HCl aus. Tetraborsäure kann also HCl verdrängen, Borsäure und Borsäureanhydrid sind ohne Wirkung. Bei Anwendung molekularer Verhältnisse ist die Reaktion nicht vollständig. Aehnlich wie NaCl verhalten sich auch andere Salze flüchtiger Säuren (A. Mendini, Boll. Chim.-Farm. **34,** 705; Z. anorg. Ch. **12,** 245).

Eigenschaften. Flüchtigkeit mit Wasserdampf. Wahrscheinlich enthält der Dampf Moleküle H_3BO_3, die Lsg. Moleküle $H_2B_2O_4$ neben $H_2B_4O_7$. Dafür sprechen auch die Dampfdruckerniedrigungen der Lsgn. (Z. phys. Ch. **37,** 84—90; Ch. C. **1901,** I, 1306).

Die Gefrierpunktserniedrigung einer wässerigen Lsg. ist dieselbe, wenn man sie durch Auflösen äquivalenter Mengen H_3BO_3, HBO_2 oder $H_2B_4O_7$ darstellt (Louis Kahlenberg und Oswald Schreiner, Z. phys. Ch. **20,** 586—592; Ch. C. **1896,** II, 882).

Verd. Lsgn. lassen sich ohne merkliche Verluste an H_3BO_3 bis auf die Hälfte ihres Vol. eindampfen. Deutliche Verluste treten erst ein, wenn die Lsg. fast zur Trockene gedampft wird (L. de Koningh, Am. Soc. **19,** 385—386; Ch. C. **1897,** II, 69).

Ueberborsäure HBO_3. E. J. Constam und J. Cora Bennett (Z. anorg. Ch. **25,** 265—269) bestätigen durch Experimentaluntersuchung, dass die Ueberborsäure eine einbasische Säure von der Formel HBO_3 ist.

Bor und Chlor.

Borchlorid BCl_3. Beim Einleiten von H_2S in BCl_3 verflüchtigt sich dasselbe, auch bei 250° tritt noch keine Reaktion ein, erst beim Durchleiten der Dämpfe durch ein dunkelrothglühendes Rohr tritt ohne Bildung eines einheitlichen Produktes eine theilweise Vereinigung ein (A. Stock und O. Poppenberg, B. **34,** 399—403; Ch. C. **1901,** I, 663). MG. = 117,5; $d_4^0 = 1,43386$; M.-Vol. bei 0° = 81,94 (A. Ghira, Z. phys. Ch. **12,** 768—769; Ch. C. **1894,** I, 455).

Bor und Brom.

Bortribromid BBr_3 hat das MG. 251; $d_4^0 = 2,64985$; M.-Vol. bei 0° = 94,72 (A. Ghira, Z. phys. Ch. **12,** 768—769; Ch. C. **1894,** I, 455).

$PCl_3 . 2BBr_3$ entsteht aus Borbromid und PCl_3. Farblose Krystalle. S. = 58°. Sublimiren oberhalb 40°, zersetzen sich, bevor sie sieden.

Lösl. in CS_2 und Chloroform, unlösl. in Petroläther und Vaselinöl. Beim Erh. im O-Strom auf Rothglut tritt Zersetzung ein. NH_3 wird unter starker Wärmeentwickelung absorbirt, es entsteht eine weisse, krystallin. Verbindung. Kryst. aus BBr_3 und PCl_3 unverändert (Tarible, C. r. **132**, 83—85; Ch. C. **1901**, I, 361). Reagirt mit organischen Verbindungen sehr heftig.

$PCl_5 . 2BBr_3$ entsteht aus PCl_5 und BCl_3 nicht bei gew. T., sondern erst beim Erh. im Rohr auf 150°. Farblose Krystalle. S. = 151°, sublimirt bei 100°. Lösl. in BBr_3, CS_2, unlösl. in Petroläther und Vaselinöl. Raucht an der Luft. Mit H_2O entsteht Borsäure, HCl, HBr und Phosphorsäure. NH_3 wird unter starker Wärmeentwickelung und Bildung eines amorphen, weissen Pulvers absorbirt. Reagirt mit organischen Verbindungen sehr heftig (Tarible, C. r. **132**, 83—85; Ch. C. **1901**, I, 361).

$PBr_3 . BBr_3$ entsteht bei der Einwirkung von Borbromid in CS_2 auf Phosphortribromid. Gut krystallisirend. In der Kälte durch H_2O, Cl oder NH_3-Gas zersetzt (Tarible, C. r. **116**, 1521—1524; Z. anorg. Ch. **5**, 240).

$PBr_5 . BBr_3$ entsteht bei der Einwirkung von Borbromid in CS_2 auf Phosphorpentabromid. Gut krystallisirend. In der Kälte durch H_2O, Cl oder NH_3-Gas zersetzt (Tarible, C. r. **116**, 1521—1524; Z. anorg. Ch. **5**, 240).

$P_2J_4 . 2BBr_3$ entsteht aus P_2J_4 und BBr_3. Goldgelbe Krystalle. S. = 145°. Bei 130° werden J-Dämpfe abgegeben. Lösl. in Borbromid, CS_2, Chloroform, unlösl. in Petroläther und Vaselinöl. An feuchter Luft und mit H_2O entsteht Borsäure, HBr, HJ und Phosphorsäure. NH_3 wird unter Bildung eines weissen Pulvers absorbirt. — Mit PJ_3 entsteht erst beim Erh. im Rohr $P_2J_4 . 2BBr_3$:

$$2PJ_3 + 2BBr_3 = P_2J_4 . 2BBr_3 + 2J$$

(Tarible, C. r. **132**, 204—207; Ch. C. **1901**, I, 498).

Borbromid-Arsenwasserstoff $BBr_3 . AsH_3$ entsteht bei der Einwirkung von Borbromid auf verflüssigten AsH_3 in einer H-Atmosphäre, wobei der flüss. AsH_3 durch flüss. Luft auf — 80° bis — 100° abgekühlt wird. Den überschüssigen AsH_3 lässt man nach beendigter Reaktion durch Erw. auf Zimmer-T. verdunsten. An der Luft sehr zersetzliche bezw. selbstentzündliche weisse Masse, amorph, zersetzt sich beim Erh. ohne zu schmelzen, lässt sich im geschlossenen Rohr vorsichtig in stark lichtbrechende, glitzernde Kryställchen, die unter dem Mikroskop als rechtwinkelige Tafeln und Prismen von hexagonalem Aussehen erscheinen, sublimiren. Wird von O noch bei — 30° entzündet, auch bei der Berührung mit der Zimmerluft erfolgt meist Entzündung. Mit O treten neben einander folgende drei Reaktionen ein:

$$1.\ 2BBr_3 . AsH_3 + 3O = B_2O_3 + 6HBr + 2As;$$
$$2.\ BBr_3AsH_3 + 3O = B(OH)_3 + AsBr_3;$$
$$3.\ 3BBr_3 . AsH_3 + 6O = 3BO . OH + 6HBr + 2As + AsBr_3.$$

$BBr_3 . AsH_3$ zerfällt schon bei 0° langsam in die Komponenten; beim Ueberleiten von H, N oder CO_2 verflüchtigt sich die Substanz unter schwacher As-Abscheidung und Hinterlassung eines an BBr_3 immer

reicher werdenden Rückstandes. Unter Lichtabschluss tritt in einigen Wochen quantitative Zersetzung ein nach der Gleichung:

$$BBr_3 . AsH_3 = BBr_3 + As + 3H.$$

Bei 20° entwickelt sich anfangs fast reiner AsH_3, bei stärkerem Erwärmen wird das Gas immer reicher an H, bei 90° hinterbleibt ein Gemenge von BBr_3 und As. Mit H_2O entsteht Borsäure, HBr und AsH_3 neben etwas As. Konz. HNO_3 wirkt heftig oxydirend. Verbrennt in trockenem Cl mit schwachleuchtender, bläulicher Flamme, der schneeartige Rückstand ist vielleicht eine Verbindung von BCl_3 mit $AsCl_3$. In Br tritt Entzündung ein unter Bildung einer fahlen Flamme. Arsenchlorid wirkt noch bei — 50° sofort ein, es reagirt mit dem AsH_3 unter Entwickelung von HCl und Abscheidung von As, mit dem BBr_3 unter Abspaltung von $AsBr_3$ und BCl_3. NH_3 scheidet bei + 10° etwas As ab, es entsteht die Verbindung $2BBr_3 . 9NH_3$ (Besson, C. r. **114,** 542; Ch. C. **1892,** I, 617), bei — 25° eine flüss., noch NH_3-reichere Substanz. — $BBr_3 . AsH_3$ ist in ihren Komponenten erheblich lösl., in CS_2 unlösl., wird durch CS_2 langsam zerlegt (A. Stock, B. **34,** 949—956; Ch. C. **1901,** I, 1083).

Bor und Schwefel.

Sulfometaborsäure, Borsulfidsulfhydrat $B_2S_3 . H_2S$ entsteht bei der Einwirkung von H_2S auf eine Lsg. von BBr_3 in CS_2 am Rückflusskühler, Verdampfen der Lsg. im Vakuum und Umkryst. des Rückstandes aus CS_2 oder Benzol. Die Reaktion vollzieht sich anfangs äusserst lebhaft unter Entwickelung von HBr, verlangsamt sich aber bald sehr beträchtlich, weil eine von H_2S nur schwer angreifbare Doppelverbindung von Borbromid mit Borsulfid, $BBr_3 . B_2S_3$, entsteht (A. Stock und M. Blix, B. **34,** 3039—3047; Ch. C. **1901,** II, 1035). Weisse, stark nach H_2S riechende Nadeln, die von H_2O unter Bildung von Borsäure und H_2S äusserst heftig zersetzt werden, auch mit Alk. oder Ae. reagiren. Lösl. in etwa 5 Thln. heissem Benzol oder CS_2. Sehr wlösl. in CS_2 von — 20°. Verliert leicht H_2S. Beim langsamen Erh. auf schliesslich 300° hinterbleibt reines Borsulfid B_2S_3. Im geschlossenen Rohr beginnen die Krystalle der Sulfometaborsäure bei 120° zu schmelzen, bei 135—140° entsteht eine wasserhelle Flüss., welche beim Erkalten zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. — Das MG. wurde kryoskopisch zu $B_2S_3 . H_2S$ ermittelt; gefunden wurde der Werth 145 statt 152 (A. Stock und O. Poppenberg, B. **34,** 399 bis 403; Ch. C. **1901,** I, 663).

Borchlorid-Borsulfid $B_2S_3 . BCl_3$. Gut kryst. Doppelverbindung (A. Stock und M. Blix, B. **34,** 3039—3047; Ch. C. **1901,** II, 1035).

Borbromid-Borsulfid $BBr_3 . B_2S_3$ entsteht durch Auflösen von Borsulfidsulfhydrat in überschüssigem Borbromid und Eindampfen im Vakuum. Farblose Krystalle, die oberhalb 100° schmelzen und bei höherer T., sowie bei längerem Kochen in CS_2, in B_2S_3 und BBr_3 zerfallen (A. Stock und M. Blix, B. **34,** 3039—3047; Ch. C. **1901,** II, 1035).

$B_2S_3 . 6NH_3$ entsteht beim Verflüssigen von NH_3 über $B_2S_3 . H_2S$ und mehrstündigem Schütteln. Tiefgelbe Lsg., die beim Verdampfen des NH_3 intensiv gelbe, zweigartige Krystalle hinterlässt, welche sich mit H_2O unter Bildung einer gelben Lsg. zersetzen. $B_2S_3 . 6NH_3$ färbt flüss. NH_3 beim Erh. unter Abscheidung einer weissen Substanz (Borimid?) grünlich. — Durch Erh. von Borsulfhydrat im H-Strom auf 300° erhaltenes Borsulfid lieferte mit NH_3-Gas bei Zimmer-T. heller gelbe Produkte von wechselnder Zusammensetzung (A. Stock und M. Blix, B. **34,** 3039—3047; Ch. C. **1901,** II, 1036).

Bor und Stickstoff.

Borstickstoff BN, aus Borimid (s. d.) oder $B_2(NH)_3 . 3HCl$ (s. d.) erhalten, zeigt grössere Reaktionsfähigkeit als gewöhnlicher Borstickstoff, er wird von heissem H_2O, verd. Natronlauge und Ammoniaklsg. unter Entwickelung von NH_3 leicht zersetzt, durch kurzes Glühen geht er in den indifferenten, wohl höhermolekularen Borstickstoff über (A. Stock und M. Blix, B. **34,** 3039—3047; Ch. C. **1901,** II, 1036).

Borimid $B_2(NH)_3$. Durch mehrstündiges Erh. im trockenen H- oder NH_3-Strom auf 115—120° zerfällt $B_2S_3 . 6NH_3$ in Schwefelammonium und $B_2(NH)_3$. Weisses, lockeres, etwas schwefelhaltiges Produkt. Der S ist aus dem Produkt mit CS_2 nicht zu entfernen. Abscheidung grösserer Mengen von S vermeidet man durch Leiten eines langsamen NH_3-Stromes über möglichst fein zerriebenes, in einem auf 75° erwärmten U-Rohr befindliches Borsulfidsulfhydrat. Nach Beendigung der Hauptreaktion (bei Anwendung von 3 g Borsulfidsulfhydrat 12—15 Std.) wird die T. auf 115—120° gesteigert, die Reaktion mehrere Tage lang fortgesetzt und das fein pulverisirte Produkt nochmals bei 115° mit NH_3 behandelt.

Das Borimid wird von H_2O unter starker Erwärmung in Borsäure und Ammoniak zerlegt. Bei 125—130° beginnt es NH_3 zu entwickeln, bei höherer T. zerfällt es in Borstickstoff, BN, und NH_3. In absol. Alk., Ae. und CS_2 ist Borimid unlösl., es gibt mit einer Lsg. von S in flüss. NH_3 — dem Sulfammonium $(NH_3)_x . S$ Moissan's (C. r. **132,** 510; C. **1901,** I, 773) — bei 100° eine violettstichig dunkelblaue Lsg., aus welcher sich beim Eindampfen ein tiefblauer, an trockener Luft beständiger, amorpher Körper ausscheidet, der in eiskaltem H_2O mit violetter Farbe lösl. ist, die langsam beim Stehen, sofort bei Zugabe von Säuren unter Abscheidung von S verschwindet. Die sehr empfindliche Reaktion ist für S charakteristisch, mit H_2S ist sie nicht zu erhalten (A. Stock und M. Blix, B. **34,** 3039—3047; Ch. C. **1901,** II, 1036). Mit absol. Alk. ergibt der blaue Körper eine beständigere, intensiv violette Lsg., in CS_2 ist er unlösl.

$B_2(NH)_3 . 3HCl$ entsteht durch Verflüssigen von trockenem HCl-Gas über Borimid, $B_2(NH)_3$. Schweres, weisses Pulver, mit H_2O sich zersetzend, unlösl. in organischen Solvenzien; zerfällt beim Erh. in Borstickstoff, HCl und NH_4Cl (A. Stock und M. Blix, B. **34,** 3039 bis 3047; Ch. C. **1901,** II, 1036).

Bor und Kohlenstoff.

B_2C_2 wird durch Reduktion der Borsäure in einem Acheson-Ofen erhalten. Nach dem Auskochen mit HCl, HFl und H_2SO_4 resultirt das graphitähnliche Karbid, welches bei höherer T. schmied- und walzbar, bei sehr hoher T. schmelzbar ist (Mühlhäuser, Z. anorg. Ch. **5**, 92).

B_6C entsteht durch direkte Vereinigung der Elemente beim Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von 66 Thln. amorphem B, 12 Thln. Zuckerkohle mit der zehnfachen Menge Cu. Der Regulus wird mit HNO_3 behandelt, der Rückstand durch wiederholte Behandlung mit $KClO_3$ und HNO_3 und mehrstündiges Kochen mit H_2SO_4 gereinigt, wodurch der beigemengte Graphit entfernt wird. Schwarze, glänzende Krystalle vom SG. 2,51, welche härter als Siliciumkarbid und zum Schleifen von Diamanten geeignet sind (Moissan, C. r. **118**, 556; Fr. Heusler, Z. anorg. Ch. **11**, 303). — Anm. Beim Schmelzen im elektrischen Flammenbogen entstehen zwei Borüre, von denen Moissan nur das B_6C näher untersucht hat (Moissan, C. r. **118**, 556; Fr. Heusler, Z. anorg. Ch. **11**, 303). B_6C entsteht ferner beim Schmelzen von B und C mit Fe, Behandlung des Rückstandes mit Königswasser, dann mit $KClO_3$. Schlecht ausgebildete Krystalle. Mit Ag, besonders mit Cu als Lösungsmittel entstehen glänzende, wohlausgebildete Krystalle (Moissan, C. r. **118**, 556—560; Z. anorg. Ch. **6**, 425).

B_6C entsteht bei der Einwirkung von B auf C im elektrischen Ofen oder durch Lösen in Fe und Behandeln mit Königswasser und $KClO_3$. Wird unter 1000° von Cl ohne Feuererscheinung angegriffen, B und J sind ohne Einwirkung. O wirkt bei 500° nicht ein, bei 1000° erfolgt langsame Verbrennung, schwieriger als beim Diamanten. — S, P und Säuren sind ohne Einwirkung (Moissan l. c.; Ch. C. **1894**, I, 815—816).

Bor und Silicium.

Borsilicium B_3Si. 5 Thle. kryst. Si und 1 Thl. B werden in einem besonders konstruirten elektrischen Ofen durch einen Wechselstrom (600 Amp., 45 Volt) 50—60 Sek. erh., wobei, zur Vermeidung einer Verunreinigung mit C, das Verfahren der elektrischen Widerstandserhitzung verwendet wird und zur Sicherung der Stromleitung zu Beginn des Versuches ein Bündel Cu-Drähte dient. Aus dem Regulus wird das überschüssige Si und eine leichter zersetzbare SiB-Verbindung durch kalte HFl und HNO_3 (KOH führt nicht zum Ziel!) herausgelöst, der Rückstand durch Sieben von den grössten Verunreinigungen befreit und durch ½stündiges Schmelzen mit nicht entwässerten KOH, Extraktion mit H_2O und Waschen mit verd. HNO_3 gereinigt. Das so erhaltene Gemenge enthält 80—90 % B_6Si und B_3Si. Durch längeres Kochen mit konz. HNO_3 wird das B_6Si zerstört, B_3Si bleibt zurück. Spröde, Härte zwischen Diamant und Rubin, SG. = 2,52. Rhombische Täfelchen, manchmal durchscheinend. — Leitet die Elektrizität. — Fl greift bei gelindem Erwärmen heftig an, Cl erst bei

Rothglut, Br weniger, J nicht. Beim Erh. an der Luft entsteht eine blauschwarze Oxydschicht. — Von N, Halogenwasserstoffsäuren, verd. H_2SO_4 wird B_3Si nicht verändert. Mit Pt entsteht bei Rothglut eine leicht schmelzbare Verbindung (Moissan und Stock, B. **33,** 2125 bis 2131; A. ch. [7] **20,** 433—440; C. r. **131,** 139—143; Ch. C. **1900,** II, 418—419).

B_6Si. Das bei der Darstellung von B_3Si erhaltene Gemisch von 80—90% B_6Si und von B_3Si (siehe B_3Si) wird 2 Std. lang mit entwässertem KOH geschmolzen, es entweicht H, B_3Si wird zersetzt, B_6Si bleibt zurück. Spröde, Härte zwischen Diamant und Rubin. SG. = 2,47. Rundliche, immer undurchsichtige Krystalle. Leitet die Elektrizität. — Verhält sich gegen Fl, Cl, Br, J, N, Halogenwasserstoffsäuren, verd. H_2SO_4 und Pt, wie B_3Si. — Beim Erh. an der Luft überzieht es sich mit einer blauschwarzen Oxydschicht (Moissan und Stock, B. **33,** 2125—2131; A. ch. [7] **20**, 433—440; C. r. **131,** 139—143; Ch. C. **1900,** II, 418—419).

Bor und Zirkon.

Zirkonborid Zr_3B_4 entsteht durch Einwirkung eines Stromes von 200—275 Amp. und 60—75 Volt auf eine Mischung von Zirkon mit Bor im elektrischen Ofen. Hart, krystallin., spez. schwer, schmilzt sehr hoch, wird durch Säuren nicht leicht angegriffen (S. A. Tucker und H. R. Moody, Proc. Ch. Soc. **17,** 129; Ch. C. **1901,** II, 14).

Bor und Natrium.

Natriumtetraborat. Darstellung. Gemahlene Rohstoffe, welche borsauren Kalk enthalten, werden mit Kieselfluornatrium gut gemischt und entweder geglüht und ausgekocht oder mit H_2O angemacht und direkt gekocht:

$$3CaB_4O_7 + Na_2SiFl_6 + 4H_2O = Na_2H_4B_{12}O_{21} + 3CaFl_2 + SiO_4H_4;$$
$$Na_2H_4B_{12}O_{21} + 2Na_2CO_3 = 3Na_2B_4O_7 + 2CO_2 + 2H_2O$$

(Rickmann und Rappe, P. **19,** 210; D.R.P. 96196; Ch. C. **1898,** I, 1181—1182).

NaCl-haltige B-Mineralien, z. B. Boronatroncalcit, werden mit einfach- und doppeltkohlensaurem Ammon aufgeschlossen. Enthält das Reaktionsgemisch kein NaCl (z. B. Pandermit), so setzt man zu dem Reaktionsgemisch NaCl hinzu. Die Umsetzung erfolgt im Autoklaven bei 60° und einem Druck von 2 Atmosphären (Masson und Tillière, P. **19,** 89; D.R.P. 95642; Ch. C. **1898,** I, 648).

Darstellung von Borax oder Borsäure. Aus borsauren Kalk enthaltenden Mineralien durch Aufschliessen mit HFl bezw. mit HFl und deren Salzen;

$$Na_2O \,.\, (B_2O_3)_2 + (CaO)_2 \,.\, (B_2O_3)_3 + 4Fl = 2CaFl_2 + Na_2O \,.\, (B_2O_3)_2 + 3B_2O_3 + 2H_2O$$

(Schuster und Wilhelmy, P. **18,** 643; D.R.P. 94050; Ch. C. **1897,** II, 1085).

Zur Darstellung von Borax setzt man NaCl oder Na_2SO_4 mit Ammoniumbiborat um, das aus NH_3 und Borsäure hergestellt wird (E. Dresel und J. Lennhof, P. **16,** 741; D.R.P. 83084; Ch. C. **1895,** II, 1142).

Feingemahlene, CaO-haltige Rohstoffe (Boronatroncalcit, Pandermit u. dergl.) werden mit genügenden Mengen von phosphorsauren Salzen (z. B. Na_3PO_4) mit oder ohne Zusatz von Na_2CO_3 gekocht:

$$3CaB_4O_7 + 2Na_3PO_4 = Ca_3(PO_4)_2 + 3Na_2B_4O_7$$

(Rickmann und Rappe, P. **19,** 647; D.R.P. 98759; Ch. C. **1898,** II, 908).

Borsäuremineralien, besonders Boronatroncalcite, werden mit Ammoniumsulfit oder Ammoniumbisulfit aufgeschlossen. Es entsteht Ammoniumbiborat und durch dessen Umsetzung Borax (Masson und Tillière, D.R.P. 83084; B. **28,** Ref. 941; Ch. C. **95,** II, 1142; D.R.P. 81886; B. **28,** Ref. 686; Ch. C. **95,** II, 671; P. **19,** 624; D.R.P. 98680; Zus.-Pat. zu 95642; Ch. C. **1898,** I, 648; Ch. C. **1898,** II, 880).

Eigenschaften. Glycerin und andere mehrwerthige Alkohole wirken als Katalyt auf Borax unter Bildung von Metaborat und Borsäure, z. B.

$$2C_3H_5(OH)_3 + Na_2B_4O_7 + 3H_2O = 2C_3H_5(OH)_3 + 2H_3BO_3 + 2NaBO_2$$

(Liman F. Kebler, Journ. Franklin Inst. **138,** 236—239; Z. anorg. Ch. **7,** 429). — Entwässerter Borax erleidet beim Erh. einen Gewichtsverlust, der von der Oberfläche abhängig und der Erhitzungszeit annähernd proportional ist (Sigmund Waldbott, Am. Soc. **16,** 410 bis 418; Ch. C. **1894,** II, 268).

S. = 878° (Victor Meyer und Walther Riddle, B. **26,** 2443 bis 2451; Z. anorg. Ch. **5,** 489).

In Bezug auf Gefrierpunktserniedrigung und Leitfähigkeit verhält sich eine Boraxlsg. wie eine Lsg. gleicher Zusammensetzung, die aus Borsäure und NaOH hergestellt worden ist. Louis Kahlenberg und Oswald Schreiner (Z. Phys. Ch. **20,** 547—568; Ch. C. **1896,** II, 882) vermuthen in den konz. Boraxlsgn. Anionen, in denen mehr als 1 Atom B vorhanden ist, und dass in den Lsgn. von Natriummetaborat, $NaBO_2$, nur wenig Hydroxylionen vorhanden sind.

Beim Dest. mit Methylalkohol gehen ca. 60 % vom Gehalt an Borsäure in das Destillat über, aus den Rückständen kann mit Ae. $NaBO_3$ mit 5 Krystallmethylalkohol, $NaBO_3 + 5CH_3OH$, gewonnen werden (Ed. Polenske, Arb. d. Kais. Ges.-Amtes **17,** 564—568; Ch. C. **1901,** I, 15).

Neutrales Natriumborat **2NaO . BO$_3$** wird mit gleichen Theilen H_2O und Borsäure 5 Min. zum Kochen erh., filtr. Die zuerst sich beim Verdunsten im Exsiccator ausscheidenden Krystalle sind $2Na_2O . BO_3$ (L. Barthe, J. Pharm. Ch. [6] **1,** 303—307; Ch. C. **1895,** I, 770).

2NaO . 5BO$_3$. Neutrales Natriumborat wird mit gleichen Theilen H_2O und Borsäure 5 Min. zum Kochen erh., filtr. Nachdem sich Krystalle von $2NaO . BO_3$ (s. daselbst!) abgeschieden haben, kryst. das Salz $2NaO . 5BO_3$ aus (L. Barthe, J. Pharm. Ch. [6] **1,** 303—307;

Ch. C. **1895,** I, 770), das auch bei analoger Behandlung von Diborat entsteht.

Natriumhyperborat $NaBO_3 + 4H_2O$ entsteht aus H_2O_2, NaOH und Borax durch Ausfällen mit Alk. in der Kälte. Weisser Körper, dessen Gehalt an O zwischen $NaBO_3$ und $NaO . BO_3$ liegt. In H_2O unter O-Entwickelung lösl. Aus dieser Lsg. kryst. schwer lösl. $NaBO_3 + 4H_2O$, das auch beim Lösen äquimolekularer Mengen von Borax und Aetznatron durch H_2O_2 in grossen, durchsichtigen Prismen entsteht, an der Luft und ebenso in der Kälte in H_2O beständig (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, B. [1898] **31,** 678—680; Z. anorg. Ch. **20,** 153).

Bor und Ammonium.

Ammoniumhyperborat $NH_4BO_3 + \frac{1}{2}H_2O$ entsteht beim Fällen einer Lsg. von Borsäure in H_2O_2 und NH_3. Weisse, lamellenartige, isotrope Krystalle. Trocken sehr beständig; mit verd. H_2SO_4 entsteht H_2O_2, mit konz. Ozon. In Lsg. tritt Zersetzung ein, wobei event. NH_4NO_2 entsteht (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, B. [1898] **31,** 953 bis 956; Z. anorg. Ch. **20,** 154).

Bor und Calcium.

Calciumborid CaB_6 entsteht beim Erh. von reinem B mit CaO in einer C-Röhre im elektrischen Ofen, bessere Ausbeute gibt ein Gemisch von 1000 g trockenem Calciumborat, 630 g Al, 200 g fein pulv. Zuckerkohle im elektrischen Ofen (7 Min.). Die erkaltete Schmelze zeigt metallglänzenden Bruch, wird nach dem Zerkleinern mit verd. HCl, dann mit konz. HCl gekocht, mit H_2O gewaschen, geschlämmt, zur Entfernung etwa vorhandener organischer Substanzen mit Ae. und Toluol behandelt. Nach der Behandlung mit HFl, H_2O, Alk., Ae. wird das Karbid getrocknet. Glänzend schwarzes, krystallin. Pulver, enthält nur wenig Graphit und Borkohlenstoff. Unter dem Mikroskop würfelförmige, in dünnen Schichten gelb durchscheinende Krystalle. Sehr hart, ritzt Bergkrystall und Rubin. Im elektrischen Ofen zu homogener, krystallin. Masse schmelzbar. Fl greift das Borid in der Kälte unter Feuererscheinung an, Cl, Br und J wirken erst bei Rothglut. An der Luft erh. verbrennt es bei Rothglut. Wirkt auf H_2O selbst unter Druck nicht ein. Im H_2O-Strom bei 1000° nur langsam sich zersetzend. Im elektrischen Ofen geschmolzenes Borid zersetzt H_2O unter Bildung von H, scheint also eine andere Zusammensetzung als das kryst. zu haben. Oxydationsmittel greifen bei Rothglut heftig an. — SG. = 2,33 (Moissan und Williams, C. r. **125,** 629; Z. anorg. Ch. **19,** 356).

Calciumborat $B_2O_3 . 3CaO$ entsteht beim Erh. von 3 Mol. CaO, 1 Mol. B_2O_3 und 1 Mol. Fluorwasserstoffkalium. Prismen, die durch heisses H_2O verändert werden (L. Ouvrard, C. r. **132,** 257—259; Ch. C. **1901,** I, 607).

Calciumhyperborat (nicht analysirt!) entsteht wie das Ba-Salz (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, B. [1898] **31,** 953—956; Z. anorg. Ch. **20,** 154).

Boronatroncalcit erhält man synthetisch durch Vermischen einer $CaCl_2$-Lsg. mit überschüssiger kalt ges. Boraxlsg. im verschlossenen Gefäss. Nach 15—30 Tagen ist der anfangs amorphe Niederschlag krystallinisch geworden. Sehr feine Nadeln von der Zusammensetzung $Na_2O . 2CaO . 5B_2O_3 . 16H_2O$. SG. bei $15^0 = 1,955$. Die Krystalle verlieren bei gelindem Erh. ihr Krystallwasser, schmelzen bei Rothglut, lösen sich langsam, aber vollständig in H_2O (A. de Schulten, C. r. **132,** 1576—1577; Ch. C. **1901,** II, 370).

Calciumborat-Chlorcalcium $B_2O_3 . 3CaO . CaCl_2$ ist in den chlorhaltigen Produkten enthalten, welche man erhält, wenn man den CaO der Mischung zur Darstellung von Calciumborat, $B_2O_3 . 3CaO$, ganz oder theilweise durch $CaCl_2$ ersetzt (L. Ouvrard, C. r. **132,** 257—259; Ch. C. **1901,** I, 607).

Bor und Strontium.

Strontiumborid SrB_6. Darstellung und Eigenschaften analog dem CaB_6 (H. Moissan und P. Williams, C. r. **125,** 629; Z. anorg. Ch. **19,** 356).

Strontiumborat $B_2O_3 . 3SrO$ entsteht analog der Calciumverbindung. Wird durch heisses H_2O weniger leicht angegriffen als das entsprechende Calciumborat. — Bei Verwendung ungenügender Mengen SrO entstehen weniger basische Borate (L. Ouvrard, C. r. **132,** 257 bis 259; Ch. C. **1901,** I, 607).

Bor und Baryum.

Baryumborid BaB_6. Darstellung und Eigenschaften analog dem CaB_6 (H. Moissan und P. Williams, C. r. **125,** 629; Z. anorg. Ch. **19,** 356).

Baryumborat $B_2O_3 . 3BaO$ entsteht analog der Calciumverbindung. Wird durch heisses H_2O weniger leicht angegriffen als das entsprechende Calciumborat. — Bei Verwendung ungenügender Mengen BaO entstehen weniger basische Borate (L. Ouvrard, C. r. **132,** 257 bis 259; Ch. C. **1901,** I, 607).

Baryumhyperborat $Ba(BO_3)_2 + 7H_2O$ entsteht durch doppelte Umsetzung des Na-Salzes. Schwerlösl. (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, B. [1898] **31,** 953—956; Z. anorg. Ch. **20,** 154).

Bor und Magnesium.

Boracit erhält man beim Zusammenschmelzen von B_2O_3, Fluorwasserstoffkalium und $MgCl_2$ analog der Darstellung von Magnesiumborat, $B_2O_3 . 3MgO$ (L. Ouvrard, C. r. **132,** 257—259; Ch. C. **1901,** I, 607).

Magnesiumborat $B_2O_3 . 3MgO$ entsteht beim Zusammenschmelzen bei Rothglühhitze gleicher Mol. B_2O_3 und Fluorwasserstoffkalium mit

geringem Ueberschuss von MgO und Aufnehmen der erkalteten Schmelze mit siedendem H_2O. Die zurückbleibenden verfilzten, feinen Nadeln werden mit verd. Essigsäure gewaschen. — Ungenügende Mengen MgO liefern kein einheitliches Produkt, sondern wahrscheinlich ein Gemisch weniger basischer Borate (L. Ouvrard, C. r. **132,** 257—259; Ch. C. **1901,** I, 607).

Bromirter Magnesiumboracit $6MgO . 8B_2O_3 . MgBr_2$. Ein äquimolekulares Gemisch von $MgBr_2$ und NaBr wird mit etwas Borax und Borsäure im Platintiegel auf Rothglut erh. Farblose Würfel und Tetraëder (G. Rousseau und H. Allaire, C. r. **119,** 71—73; Ch. C. **1894,** II, 267).

Jodmagnesiumboracit $6MgO . 8B_2O_3 . MgJ_2$. Farblose Würfel und Tetraëder (H. Allaire, C. r. **127,** 555—557; Ch. C. **1898,** II, 1116).

Bor und Zink.

Dreibasisches Zinkborat $B_2O_3 . 3ZnO$. Ein äquimolekulares Gemenge von B_2O_3 und Fluorkalium-Fluorhydrat wird mit 1 Mol. ZnO auf mässige T., dann zum Schmelzen erh. Wenn die Entwickelung von Fluorbor aufgehört hat, wird die abgekühlte Masse mit H_2O behandelt. Flache Prismen, durch warmes H_2O unter Bildung von ZnO und H_3BO_3 zersetzt, llösl. in verd. Säuren (L. Ouvrard, C. r. **130,** 335—338; Ch. C. **1900,** I, 582).

Zinkbromborat $6ZnO . 8B_2O_3 . ZnBr_2$ entsteht beim Ueberleiten von Zinkbromiddämpfen über Calciumborat (G. Rousseau und H. Allaire, C. r. **116,** 1445—1446; Z. anorg. Ch. **5,** 240).

Bromirter Zinkboracit $6ZnO . 8B_2O_3 . ZnBr_2$. Aequimolekulare Mengen von Bromzink und Bromnatrium werden im Platintiegel erh., eine kleine Menge geschmolzener Borax und glasige Borsäure zugesetzt, die erkaltete Schmelze mit H_2O aufgenommen. Tetraëder, Dodekaëder, Würfel (G. Rousseau und H. Allaire, C. r. **119,** 71—73; Ch. C. **1894,** II, 267).

Jodzinkboracit $6ZnO . 8B_2O_3 . ZnJ_2$ entsteht durch Einwirkung von J auf ein Gemenge von Zn und Zinkborat. Würfel und Tetraëder (H. Allaire, C. r. **127,** 555—557; Ch. C. **1898,** II, 1116).

Bor und Kadmium.

Dreibasisches Kadmiumborat $B_2O_3 . 3CdO$ entsteht analog dem Zinksalz.

Prismen, unlösl. in H_2O, llösl. in verd. Säuren, wirken auf polarisirtes Licht (L. Ouvrard, C. r. **130,** 172—175; Ch. C. **1900,** I, 454).

Bromirter Kadmiumboracit $6CdO . 8B_2O_3 . CdBr_2$. Erhalten durch Einwirkung von Br auf ein Gemisch von getrocknetem Boronatroncalcit mit einem Stückchen metallischem Cd bei Dunkelrothglut in einer

böhmischen Röhre, Waschen der erkalteten Masse mit H_2O und Digeriren in der Kälte mit rauchender HCl oder HBr. Farblose Tetraëder oder Dodekaëder (G. Rousseau und H. Allaire, C. r. **119,** 71—73; Ch. C. **1894,** II, 267). Enthält 1 % Ca isomorph substituirt.

Jodkadmiumboracit $6CdO . B_2O_3 . CdJ_2$ entsteht durch Einwirkung von J auf ein Gemenge von Cd und Zinkborat. Durchsichtige Würfel und Dodekaëder (H. Allaire, C. r. **127,** 555—557; Ch. C. **1898,** II, 1116).

Bor und Kupfer.

Kupferhyperborat entsteht analog dem Ba-Salz. Unlösl. (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, B. [1898] **31,** 953—956; Z. anorg. Ch. **20,** 154).

Nass.

Aluminium.

i. AG. 27,1; d. AG. 26,9.

Vorkommen. In den Pflanzen wird das meiste Al in den Wurzeln zurückgehalten, während der Gehalt der Blätter nur ein geringer ist (Berthelot und G. André, C. r. **120,** 288—290; Z. anorg. Ch. **9,** 445). Wurzeln der Luzerne enthalten 0,5 % Al, Windenwurzeln 0,4 % Al, Queckenwurzeln 0,12 %, Lupinenblätter 0,037 %, Lindenblätter 0,0025 % Al (l. c.; Ch. C. **1895,** I, 656). — Die Quelle „Puits Chomel" zu Vichy enthält 0,0117 g und die Quelle „Grande Grille" 0,0075 g Al_2O_3 (F. Parmentier, C. r. **132,** 1332—1333; Ch. C. **1901,** II, 144).

Technische Darstellung. Nach A. Peniakoff wird poröses Aluminiumsulfid durch reduzirende heisse Gase (z. B. Kohlenwasserstoffe) oder durch eine über glühende Kohle und eventuell durch H_2SO_4 geleitete Mischung von Generatorgas und NH_3 in einen schwarzen, koksähnlichen Körper (Verbindung von Al mit C?) verwandelt und mit Flussmitteln geschmolzen (P. **16,** 830; D.R.P. 83638; Ch. C. **1896,** I, 232).

H. Blackmore reduzirt Al_2O_3 im Schmelzfluss durch C_2H_2. Neben dem Metall entsteht ein blaues, niederes Oxyd, welches durch H_2O unter H-Entwickelung zersetzt wird und die Basis des Ultramarins sein soll (Ch. Soc. Ind. [1897] **16,** 219—223; Z. anorg. Ch. **20,** 155).

H. N. Warren reduzirt Al_2O_3 durch Glühen in einem dünnen, am besten aus Kalk angefertigten Rohr mit der Knallgasflamme im H-Strom. Ein Gemenge von Al_2O_3 und CuO liefert leicht eine Al-Bronce (Ch. C. **70,** 102; Z. anorg. Ch. 8, 136; Ch. C. **1894,** II, 727).

Reduktion von Al_2O_3 vom thermochemischen Standpunkt. Die Reduktions-T. der Al_2O_3 beträgt für C 1980°, für H 1790° (J. W. Richards, Ch. N. **71,** 228; Z. anorg. Ch. **9,** 444).

Elektrolytische Darstellung. F. A. Gooch und L. Waldo setzen dem schmelzflüss. Elektrolyten einen H_2O enthaltenden Körper ($AlCl_3 + 6H_2O$) zu. Der in der Schmelze erzeugte H verbindet sich mit dem Cl der Anode zu HCl, die weniger zerstörend auf die Anode einwirkt, als freies Halogen (P. **16,** 628; D.R.P. 82148; Ch. C. **1895,** II, 807).

A. Roger elektrolysirt eine Alkalialuminatlsg., die Kathode besteht aus Quecksilber, die Anode aus mit Al_2O_3 vermengter Kohle. Das Al wird aus dem erhaltenen Amalgam durch Auspressen in waschledernen Beuteln oder durch Dest. gewonnen (P. **16,** 830; D.R.P. 83109; Ch. C. **1896,** I, 80).

Während Al_2O_3 durch C auch bei höchster T. im elektrischen Ofen nicht reduzirt wird, tritt bei Hinzufügung von Kalk infolge der Bildung von Calciumkarbid und der darauf folgenden, von grosser Wärmeentwickelung begleiteten Zersetzung dieser exothermischen Verbindung die Bildung von metallischem Al ein:

$$Al_2O_3 + CaC_2 = 2Al + 2CO + CaO.$$

Man kann auch die Thonerde mit fertigem Karbid mischen. Beste Resultate ergeben hohe Stromstärke und Spannung während 12 bis 15 Min. Bei längerer Einwirkung tritt Umwandlung des reduzirten Metalls in Karbid ein (S. A. Tucker und H. R. Moody, J. Soc. Ch. Ind. **20,** 970—971; Ch. C. **1901,** II, 1221—1222).

Darstellung aus Al_2O_3 und Kohle. Nach H. Moissan tritt beim Erh. von Korundkrystallen in einem Kohleschiffchen in einer Kohleröhre im Moissan'schen Ofen mittelst eines Stromes von 1200 Amp. und 80 Volt sehr schnell Verflüchtigung ein, an den kühleren Enden der Röhren finden sich unter einem Sublimat von Thonerde und Graphit kleine Kügelchen von metall. Al. In einer geschlossenen Kohleröhre entsteht an dem am stärksten erh. Boden bei 300 Amp. und 65 Volt ein Gemenge von Al und Aluminiumkarbid Al_4C_3 (C. r. **119,** 935—937; Z. anorg. Ch. **9,** 243).

Reinigung. Zur Reinigung von C, Fe, Si, Na, N u. dergl. dienen Bichromate, Permanganate, Chromsäure u. s. w., wobei, falls das Reinigungsmittel im Ueberschuss angewandt wird, Cr bezw. Mn in das Al eingeführt werden kann (P. E. Placet, P. **19,** 255; D.R.P. 96233; Ch. C. **1898,** I, 1183).

Physikalische Eigenschaften. S. 660° (S. W. Holman, R. R. Lawrence und L. Baar, Philos. Mag. [5] **42,** 37—51; Ch. C. **1896,** II, 336—337). — Zur Verflüchtigung von 5 g Al im elektrischen Ofen gehört ein Strom von 70 Volt und 250 Amp. 7 Min. lang (H. Moissan, A. ch. **9,** 133—144; Ch. C. **1896,** II, 702).

Geschmolzenes Al absorbirt lebhaft N, erleidet dadurch eine kleine Abnahme in Bezug auf Bruch- und Zugfestigkeit. C bleibt beim Auflösen des Metalls zurück und beeinflusst die Güte des Metalls erheblich (H. Moissan, C. r. **119,** 12—15; Z. anorg. Ch. **7,** 186; Ch. C. **1894,** II, 268).

Dem „Sacken" beim Umschmelzen des Al in Graphittiegeln kann man durch Zusatz von ca. 20 g Stangenphosphor auf 20 kg Metall abhelfen, doch kann man dasselbe dann nicht mehr walzen oder schmieden. Für diese Zwecke muss das Metall bei nicht zu hoher T. im Fe-Tiegel eingeschmolzen werden. Man lässt den Tiegel einen Augenblick stehen und giesst Rüböl auf die Oberfläche des Metalls, wodurch dieselbe spiegelblank wird. Das flüss. Metall wird nach dem Verbrennen des Rüböls in dünnem Strahl in die Form gegossen und in dem Maasse, wie es „sackt", nachgefüllt. So hergestellte Blöcke

lassen sich gut walzen und schmieden (L. Rürup, Ch. Z. **21**, 415; Ch. C. **1897**, II, 73—74).

Auf erstarrten Schmelzmassen von Al finden sich zahlreiche Krystallskelette, deren Ausbildung das reguläre System als das wahrscheinlichste erscheinen lässt (F. Rinne, Jahrb. Min. [1894] **2**, 236 bis 237; Z. anorg. Ch. **7**, 370). — Während festes Al leichter ist als die festen Salze, aus welchen es gewonnen wird, ist das geschmolzene Metall schwerer als diese in geschmolzenem Zustand, so dass sie dann auf dem Metall schwimmen (J. W. Richards, Journ. Franklin Inst. **138**, 51—53; Z. anorg. Ch. **7**, 280).

Verbrennungswärme für $Al_2 = 54$ berechnet Berthelot (A. ch. [7] **22**, 479—482; Ch. C. **1901**, I, 994) als Mittelwerth zu 380,2 Cal.

Beim Pressen von Al treten Verschiebungen in den Körnern ein, die zu Gleitstreifen führen (J. A. Erving und W. Rosenhain, Phil. Trans. A. **193**, 353—375; N. Jahrb. Min. **1901**, II, 170—172; Ch. C. **1901**, II, 759—760).

Widerstandsfähigkeit. Nach A. Liversidge (Ch. N. **71**, 134; Z. anorg. Ch. **9**, 248) scheint das beste käufliche Al an Beständigkeit dem Zn nicht überlegen zu sein.

Al besitzt die Fluorescenzeigenschaften des Mg (siehe Mg, S. 518) ebenfalls, aber in höherem Maasse (Th. Tommasina, C. r. **129**, 957 bis 959; Arch. Sc. phys. nat. Genève **9**, 46—49; Ch. C. **1900**, I, 449).

Das Bandenspektrum, welches man mit dem Induktionsfunken bei Einschaltung einer Leydener Flasche erhält, rührt nicht vom Al_2O_3, sondern vom metallischen Al her. Es zeigt sich auch in einer H- oder N-Atmosphäre und ist in O nur deshalb schärfer, weil der Funken im O viel kräftiger ist und eine kräftigere Dampfentwickelung gibt (G. A. Hemsalech, P. A. [2] [4] **2**, 331—334; Ch. C. **1900**, II, 86).

Elektrisches Leitungsvermögen. 98,5 % Al = 55,0; 99,0 % Al = 59,0; 99,5 % Al = 61; 99,75 % Al = 63,0—64,0; 100 % Al wahrscheinlich = 66,0—67,0 (Cu = 100). Bei ausgeglühtem Draht ist das Leitungsvermögen fast um 1 % grösser als bei ungeglühtem (J. W. Richards und J. A. Thomson, Journ. Franklin Inst. **1897**, März; Ch. N. **75**, 217—218; Ch. C. **1897**, I, 1226).

Chemische Eigenschaften. Wahrscheinlichstes AG. ist 27,1 (T. W. Richards, Am. **20**, 543; Z. anorg. Ch. **19**, 342), Thomsen (Z. anorg. Ch. **15**, 447—453) fand 26,770 (H = 1) und 26,992 (O = 16) (Ch. C. **1898**, I, 310).

Scheint weder von H_2O noch von verd. H_2SO_4 oder HNO_3 angegriffen zu werden, weil das Metall sich sehr schnell mit einer Schicht von H, NO oder Al_2O_3 bedeckt. Diese schützenden Hüllen bilden sich ebenfalls mit anderen Säuren. Essigsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Oxalsäure scheinen ebenfalls ohne Einwirkung zu sein. Beim Eintauchen entsteht zwar eine solche, doch hört dieselbe sehr bald auf. Nach dem Entfernen der schützenden Hülle tritt die Reaktion wieder ein. NaCl-Lsg. sollte nach der Gleichung reagiren:

$$Al_2 + 6\,NaCl(\text{-Lsg.}) + 3\,H_2O = 2\,AlCl_3(\text{-Lsg.}) + 3\,Na_2O(\text{-Lsg.}) + 3\,H_2 \quad (+\,157{,}3\ \text{Cal.}).$$

Da aber Na_2O und $AlCl_3$ nach der Gleichung:

$$2AlCl_3(\text{-Lsg.}) + 3Na_2O = Al_2O_3 + 6NaCl \ (+ 287 \text{ Cal.})$$

reagiren, so wird beim Eintauchen von Al in NaCl-Lsg. nur das H_2O reduzirt, die Einwirkung hört nach Entstehen der schützenden Al_2O_3-Schicht sofort auf. Auf Zusatz von Säuren aber, z. B. einiger Tropfen Essigsäure, wird das NaOH der ersten Gleichung neutralisirt und das Al löst sich auf. Analog verhalten sich KCl, KJ u. s. w. $CaCl_2$ reagirt nach der Gleichung:

$$2Al + 3CaCl_2 + 3H_2O = 2AlCl_3 + 3CaO + 3H_2 \ (+ 145{,}8 \text{ Cal.}).$$

$MgCl_2$ würde 137,9 Cal. entwickeln. — Bei Zusatz einer Säure entsteht hier ebenfalls H-Entwickelung. — NH_3 wirkt auf reines Al wie folgt:

$$Al_2 + (NH_4)_2O \text{ (in Lsg.)} + 3H_2O = Al_2O_3(NH_4)_2O \text{ (in Lsg.)} + 3H_2.$$

Die entstehende harte Schicht auf dem Al verhindert weitere Einwirkung. Bei unreinem Al ist diese Reaktion sehr langsam. — Alkalikarbonate greifen Al sehr energisch an (A. Ditte, C. r. **110,** 573; Ch. C. **1890,** I, 794; C. r. **127,** 919—924; Ch. C. **1899,** I, 166—167; Balland, C. r. **121,** 381—383; Ch. C. **1895,** II, 711—712). Wird durch Regenwasser korrodirt (A. Liversidge, Ch. N. **77,** 207; Ch. C. **1898,** II, 85).

Grobe Drehspähne werden von kalter und von heisser HNO_3 angegriffen, von HNO_3 vom SG. 1,15 stärker als von HNO_3 vom SG. 1,45. Dicke Platten werden von kalter HNO_3 praktisch überhaupt nicht angegriffen (Th. B. Stillmann, Am. Soc. **19,** 711—716; Ch. C. **1897,** II, 888).

Reines Al wird von H_2O sehr schwer angegriffen, Al des Handels wird mit reinem H_2O und unter Luftabschluss schon nach einigen Tagen matt, es entwickelt sich H. Von einem Punkte aus, wahrscheinlich demjenigen, an dem sich Verunreinigungen befanden (Si, Fe), entstanden weisse Absätze. Weniger energisch wirkt 92%iger Alk. In Berührung mit Pt, Sn, Au, Ag, Messing, Co, Cr wird Al von 92%igem und absolutem Alk. von H_2O gleich stark angegriffen, weniger intensiv bei den zuletzt genannten Metallen. Besonders starke Korrosion vollzieht sich in Anwesenheit von Cu durch H_2O und starken Alk., absoluter Alk. wirkt hier weniger energisch, ebenso Pb, Bi, Zn, Ni und Fe. Cd verhindert das Angreifen des Al in absolutem Alk. und zum Theil auch in H_2O und 92%igem Alk., bei welcher elektrischen Reaktion Al die Rolle des negativen Poles spielt. Mit Alk. entstehen durchscheinende, gelatinöse Flocken, die infolge ihrer Transparenz bläulich-weiss erscheinen. In H_2O entstehen weisse, opake, krümelige Efflorescenzen, die amorph erscheinen und unter dem Polarisationsmikroskop das Verhalten des Aluminiumhydrats zeigen (L. Hugounenq, J. Pharm. Ch. [6] **1,** 537—539; Ch. C. **1895,** II, 151). — $CaSO_4$-haltiges H_2O war ohne Einwirkung, Lsgn. von Chloriden und besonders von Nitraten lösten es ziemlich bedeutend. Fette und Fettsäuren waren auch bei Luftzutritt nahezu ohne Einwirkung. Geschmolzenes, wasserfreies Phenol veränderte bei 60stündiger Einwirkung das Al nicht, eine kochende 10%ige Lsg. erzeugte mehrere kleine gelbe Flecken (E. Donath, D. **295;** Z. angew. Ch. **1895,** 141; Ch. C. **1895,** II, 589; Zmerzlikar, Z. angew. Ch. **1895,** 468; Ch. C. **1895,** II, 589—590).

Mit kochendem H_2O entsteht in Gegenwart einiger Tropfen verd. $KMnO_4$-Lsg. stürmische H-Entwickelung. Eine grössere Menge von $KMnO_4$ beeinträchtigt die anscheinend katalytische Wirkung. Andere O-reiche Salze ($KClO_4$, $KClO_3$, KNO_3) üben keine derartige Wirkung aus, wohl aber ein Gemisch, welches man durch Erh. von $KClO_4$ oder $KClO_3$ in gut getrocknetem Zustande mit Al-Pulver erhält. — Eine Mischung von Al-Pulver und $KMnO_4$ explodirt beim Erh. im Rohr sehr heftig (M. C. Schuyten, Ch. Z. **20,** 129; Ch. C. **1896,** I, 741).

Al-Bleche von 99,01 bezw. 99,02 % Al, 0,18 bezw. 0,82 % Fe und 0,8 bezw. 0,15 % Si zeigten beim täglichen Behandeln mit siedendem H_2O (täglich 3 Std. lang) am Anfang grössere Gewichtsabnahme als am Ende der Versuche. Ein Kochgefäss von 732 qcm würde in 3 Jahren pro Tag 0,09 (= insgesammt 0,1046 g) Al verlieren. Geschirre, in denen täglich 1/4 Std. lang Milch gekocht wird, würden in 3 Jahren 0,5138 g Al verlieren. Stark saure Speisen führen die Bildung einer Schutzschicht herbei. Kaffeelöffel zeigten 0,032—0,036 g, Theelöffel 0,0206 und 0,0244 g Gewichtsverlust in 3 Jahren (L. Franck, Ch. Z. **21,** 816—818; Ch. C. **1897,** II, 989).

Reines Al wird von alkalischen Lsgn. am wenigsten angegriffen und ist überhaupt gegen fast alle Lösungsmittel am widerstandsfähigsten, nur von HCl wird eine Legirung mit 2 % Ti weniger angegriffen als reines Al. Starke $CH_3 . COOH$ wirkt auf alle Legirungen nur wenig ein, am besten widersteht die Titanlegirung. Bei Salzlsgn. (NaCl) und CO_2-haltigem H_2O scheint am geeignetsten eine 3%ige Neusilberlegirung, am besten widersteht auch hier reines Al (Journ. Franklin Inst. **139,** 69; Z. anorg. Ch. **8,** 404).

1/40 %ige NH_3-Lsg. wirkt auf metallisches Al nach der Gleichung:

$$2Al + 6NH_4OH = 2Al(ONH_4)_3 + 6H.$$

Das Aluminat zersetzt sich an der Luft unter Abscheidung von $Al(OH)_3$. NH_4-Salze beschleunigen die Einwirkung (1—2 Std.), die Oberfläche nimmt eine bräunliche Färbung an (Chr. Göttig, D.R.P. 86610; B. **29,** 1671—1673; Z. anorg. Ch. **16,** 229; Ch. C. **1896,** II, 414). Aus N-haltigem Al entweicht der N beim Lösen in KOH als NH_3 (H. Moissan, C. r. **119,** 12—15; Z. anorg. Ch. **7,** 186; Ch. C. **1894,** II, 268).

Reine Salzlsgn., welche bei Luftabschluss nicht auf Al einwirken, können bei Mitwirkung des O und CO_2 der Luft Al wohl angreifen (A. Ditte, C. r. **128,** 195—201; Ch. C. **1899,** I, 517).

Al mit H_2O gemischt und mit Mg bedeckt, verbrennt nach dem Anzünden des Mg mit sehr grosser, glänzender Flamme. — Ein Gemenge von 4 At. Al mit 1 Mol. Thonerde reagirt beim Anzünden an einem Punkte sehr lebhaft unter Bildung von Al_2O. — Ein Gemenge von $Ca_3P_2O_8$ mit 8 Thln. Mg oder der äquivalenten Menge Al verbrennt in einer H-Atmosphäre, wie in Luft, mit einer glänzenden Flamme. Das Reaktionsprodukt entwickelt mit H_2O selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff. — Ein Gemenge von $K_2Cr_2O_7$ mit 14/3 Al verbrennt beim Anzünden (A. Duboin, C. r. **132,** 826—828; Ch. C. **1901,** I, 994).

Al-Pulver entzündet sich leicht beim Erh. in einem Porzellantiegel mit einem starken Gasbrenner. Die einmal begonnene Entzündung setzt sich von selbst fort. An der Luft bindet hierbei das Al noch N unter Bildung von Al_2N_2. Beim Eintauchen des an einem

Punkte entzündeten Al-Pulvers in einen mit H_2O-Dampf gefüllten Kolben findet noch schnellere Verbrennung als in der Luft statt. Wird das H_2O in ruhiger Weise zum Sieden gebracht und dabei erhalten, so kann man die Verbrennung des durch Zersetzung des H_2O-Dampfes entstehenden H beobachten. Die Verbrennung erfolgt auch in CO, CO_2 und Stickoxyden. — Ameisensäure wird reduzirt nach der Gleichung:

$$3HCO_2H + 2Al_2 = 2Al_2O_3 + 3H_2 + 3C.$$

In SO_2 und CS_2 verbrennt das an einem Punkte entzündete Al-Pulver unter Bildung von Thonerde und Schwefelaluminium bezw. Sulfid und C. In gleicher Weise kann man die Einwirkung des Al auf Cl, Br, J und die Hydrazide, sowie die Zersetzung von Phosphor-, Arsen-, Schwefel- und Antimonchlorid durch Al-Pulver beobachten (C. Matignon, C. r. **130,** 1390—1394; Ch. C. **1900,** II, 19).

Nach Untersuchungen mit Salzen von Sb, As, Bi, Ag, Cu, Co, Ni, Si, Bo, Au, Pt, Pd, Cd, Pb, Sn, Be, Ce, Nb, Th, Zr, Cr, Ur, Tl, NH_4, Zn, Fe, Mn und Hg verhält sich das Al wie ein energisches Reduktionsmittel, welches andere bisher dazu benutzte Metalle übertrifft und an ihrer Stelle verwandt zu werden verdient (C. Formenti und M. Levi, Boll. Chim. Farm. 689—696; Ch. C. **1901,** II, 1298).

Durch Einwirkung von Al auf geschmolzenes $NaPO_3$ entsteht freier P (28—31 % des im $NaPO_3$ enthaltenen) neben einem Rückstand von Al_2O_3, Thonerdenatron und Phosphoraluminium. — Aus allen Ca- und Mg-Phosphaten wird in Gegenwart von SiO_2 P fast quantitativ ausgetrieben:

$$3Ca(PO_3)_2 \text{ (bezw. } 6NaPO_3) + 10Al + 3SiO_2 = 3CaSiO_3$$
$$\text{(bezw. } 3Na_2SiO_3) + 5Al_2O_3 + 3P_2.$$

Bei Gegenwart von Gips tritt Explosion ein, weil Sulfate durch Al unter Explosion reduzirt werden. Chloride werden ohne Explosion zersetzt (A. Rossel und L. Franck, B. **27,** 52—55; Z. anorg. Ch. **6,** 337).

Al besitzt starke reduzirende Kraft und eine grosse Amalgamationsfähigkeit. — Trocken reagiren auf Al: $HgCl_2$, Hydr. bisulfur., HgJ_2, HgO, Hydr. praecip. alb. und $Hg_2(NO_3)_2$, die drei letzteren erst nach längerem Reiben. — Mittelst einer Sublimatpastille und nachherigen Anhauchens kann man auf Al-Platten Zeichnungen anbringen. Die Reinheit des Al lässt sich dabei erkennen, da Fe- und SiO_2-Gehalt bei der Amalgamation eine Rolle spielen; je nach dem Fe-Gehalt ist das Amalgam von weisser Farbe mit einem Stich ins Graue oder Gelbliche. — Al amalgamirt sich mit flüss. Zinnamalgam (L. Bernegan, Ber. pharm. Ges. **6,** 18—22; Ch. C. **1896,** I, 581—582).

Eine Mischung von Al-Pulver mit Na_2O_2 verbrennt spontan durch Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft (A. Rossel und L. Franck, B. **27,** 55; Z. anorg. Ch. **6,** 334).

Bei der Verbrennung des Al unter mässiger O-Zufuhr entsteht eine Masse von grauer Farbe, die nach Ansicht von Pionchon (C. r. **117,** 328—330; Z. anorg. Ch. **6,** 78) neben Al und Al_2O_3 ein niederes Oxyd des Al enthält.

Wird von SO_2 nur in Gegenwart von Chloriden (NaCl) angegriffen (P. Degener, Hyg. Rundschau **9,** 116—117; Z. anorg. Ch. **20,** 274; Ch. C. **1889,** I, 661).

Al wirkt auf seine Salze (z. B. Chlorid) ähnlich wie das Mg auf seine Salze (siehe Mg, S. 517; G. Lemoine, C. r. **129**, 291—294; Ch. C. **1899**, II, 516). — Schüttelt man Al mit Hg nur 2 Min., so bedecken sich die Al-Streifen an der Luft mit Thonerdestreifen, welche 1 cm Länge erlangen können. Am Anfang steigt hierbei die T. des Streifens auf 102°. So amalgamirtes Al zersetzt das H_2O lebhaft (Gustave Le Bon, C. r. **131**, 706—708; Ch. C. **1900**, 1146).

Aktivirtes Al erhält man durch Uebergiessen von Al-Spähnen mit verd. alkohol. $HgCl_2$-Lsg. und einige Stunden Stehenlassen. Es wirkt äusserst energisch und ist für Reduktionen, besonders bei organischen Körpern, mit Vortheil zu benutzen (H. Wislicenus, J. pr. **54**, 18; Z. anorg. Ch. **16**, 229—230).

Amalgamirtes Al reagirt auch unter Ausschluss von H_2O mit Nitroverbindungen oder Estern der HNO_3 oder HNO_2 in alkal. Lsg. so heftig, dass Eiskühlung nothwendig ist. Dabei scheiden sich in reichlicher Menge metallische, brennbare Blättchen ab, deren Natur noch nicht festgestellt ist (H. Wislicenus und L. Kaufmann, B. [1895] **28**, 1983—1986; Z. anorg. Ch. **13**, 370).

Aluminiumamalgam entwickelt mit H_2O H und dient als neutrales Reduktionsmittel (H. Wislicenus und L. Kaufmann, B. [1895] **28**, 1323—1327). Es wird dargestellt durch Anätzen entölter Al-Spähne mit Natronlauge, Abspülen mit H_2O und zweimalige je 1—2 Min. währende Behandlung mit ½ %iger $HgCl_2$-Lsg. Das Amalgam wird mit Alk. und Ae. schnell getrocknet und unter Petroläther aufbewahrt (Z. anorg. Ch. **12**, 405; Ch. C. **1895**, II, 151—152). Oxydirt sich an der Luft äusserst leicht (H. F. Hunt und L. J. Steele, Ch. Soc. Ind. **15**, 849—850; Ch. C. **1897**, I, 278; J. B. Cohen und R. Ormandy, B. **1889**, 550; B. **28**, 1505—1506; Ch. C. **1895**, II, 349; D. Konowalow, Pharm. Z. f. Russland **35**, 328—329; Ch. C. **1896**, II, 338; V. Biernacki, P. A. [2] **59**, 664—667; Ch. C. **1896**, II, 1085).

Pietro Spica bestreitet die Annahme, dass die chemischen Eigenschaften des Al bei der Behandlung mit Hg geändert werden (Boll. Chim. Farm. **40**, 341—345; Ch. C. **1901**, II, 167).

Zusammensetzung von Al des Handels. Im elektrolytisch dargestellten Al fand E. Defacqs (C. r. **125**, 1174; Z. anorg. Ch. **19**, 362) SiO_2, Si, Fe_2O_3, Al_2O_3 und Cu.

Im Al des Handels fand H. Moissan (C. r. **121**, 851; Z. anorg. Ch. **13**, 370):

Al, 1895 Pittsburg:

Al = 98,82 %, Fe = 0,27 %, Si = 0,15 %, Cu = 0,35 %, Na = 0,10 %, C = 0,41 %, N = Spuren.

Al, 1893 Neuhausen:

Al = 96,12 %, Fe = 1,08 %, Si = 1,94 %, Cu = 0,30 %.

Moissan fand (Bl. [3] **17**, 4—7; Z. anorg. Ch. **19**, 349) 0,1 bis 0,3 % Na, wodurch das Al von H_2O leicht angegriffen wird (C. r. **121**, 794—798; Ch. C. **1896**, I, 193).

Anwendung. Ein Zusatz von Al beim Giessen von Fe und Stahl wandelt den gebundenen C in fein vertheilten Graphitkohlenstoff um, reduzirt die Oxyde des Fe und Si, zersetzt die im geschmolzenen Metall enthaltenen gasförmigen und festen Verbindungen des C mit O und H (J. H. J. Dagger, Ch. Soc. Ind. **13,** 4—10; Ch. C. **1894,** I, 609). — Al kann in beschränktem Maasse als Ersatz für Pt in der Elektrolyse angewandt werden, z. B. als Kathode in HNO_3-saurer Lsg., nicht dagegen in Lsgn. von Sulfaten oder Chloriden ausser bei Verwandlung derselben in die oxalsauren Doppelsalze. Auch in Cyanidlsgn. wird das Al in der Kälte nicht angegriffen (G. J. Hough, Am. Soc. **20,** 302—303; Ch. C. **1898,** I, 1063).

Zur Darstellung von Metallen und Legirungen (H. Goldschmidt, A. **301,** 19—28; Ch. C. **1898,** I, 1183, II, 84, 470; Z. Elektroch. 494—498; Ch. C. **1899,** II, 459; Z. Elektroch. **6,** 53—57). — Abfälle von Al werden in der Pyrotechnik verwendet. — Spähne dienen als Klärmittel in Brauereien. — Scholz benutzt Al-Platten für lithographische Zwecke (Algraphie) (L. Bernegan, Ber. pharm. Ges. **6,** 18—22; Ch. C. **1896,** I, 581—582). Balland (J. Pharm. Chim. [6] **1,** 309—311; Ch. C. **1895,** I, 771) empfiehlt Al-Gefässe zur Aufbewahrung von Karbolsäure. Im Feldzuge gebrauchte Geschirre und Ausrüstungsgegenstände der Soldaten waren meistens gut erhalten (Moissan, C. r. **128,** 895—901; Ch. C. **1899,** I, 1062). Diese Anschauung trifft nach Ditte (C. r. **128,** 793—799; Ch. C. **1899,** I, 963) nicht zu (C. r. **128,** 971—975; Ch. C. **1899,** I, 1100—1101).

Zeichnungen mit einem Al-Griffel auf feuchtem Glas können durch keine mechanische Kraft entfernt werden; nach dem Auflösen des Al in Säuren hinterbleiben die Zeichnungen gleichsam eingeätzt. Aehnlich wie Glas verhalten sich Quarz, Smaragd, Topas, Korund. — Ganz wie metallisches Al wirkt Mg, etwas schwächer Cd, eine geringe Wirkung zeigt Zn (Ch. Margot, Arch. sc. phys. nat. Genève [1894] **32,** 138—144; Z. anorg. Ch. **7,** 366).

Aluminium und Sauerstoff.

Aluminiumoxyd.

Al_2O_3 entsteht beim Ueberleiten von CO_2 oder CO über zur Rothglut erh. Al:

$$3CO_2 + 4Al = 2Al_2O_3 + 3C \text{ und}$$
$$3CO + 2Al = Al_2O_3 + 3C.$$

Bei der Einwirkung von Li_2CO_3, Na_2CO_3, K_2CO_3, $CaCO_3$, $BaCO_3$ und $SrCO_3$ auf Al: $Na_2CO_3 + 2Al = Al_2O_3 + C + Na_2$ (Léon Franck, Ch. Z. **22,** 236—245; Ch. C. **1898,** I, 1015; Ch. C. **1894,** II, 18—19).

Krystallisirte Thonerde. Wird Natrium- oder Kaliumaluminat mit 1% K_2CrO_4 im Porzellanrohr 4—5 Std. im Cl-Strom erh., so entwickelt sich reichlich O und es entsteht eine rosenrothe Krystallmasse aus mikroskop., hexagonalen tafelförmigen Krystallen. Unlösl. in HCl und HNO_3. $Al_2O_3Na_2O + 2Cl = Al_2O_3 + 2NaCl + O$ (H. Loyes, Bl. [3] **17,** 345—346; Z. anorg. Ch. **19,** 362; Ch. C. **1897,** I, 794).

Thonerde ist leichter flüchtig und schmilzt leichter als CaO (ca. 2000°). Unter Zusatz von etwas Cr erhält man Rubinkrystalle (Moissan, A. ch. [7] **4,** 136; Z. anorg. Ch. **10,** 305).

Aluminiumhydroxyd

ist mehr oder weniger wasserhaltig, je nachdem es aus Chlorid- oder Aluminatlsg. gefällt wird. Der H_2O-Gehalt hängt auch von der T. bei der Fällung ab. Heiss gefälltes $Al(OH)_3$ ist weniger hygroskopisch als kalt gefälltes. — Amorphe Thonerde hat das höchste SG., wenn sie aus basischen Karbonaten gefällt wird; noch grösseres SG. zeigt die aus lösl. Aluminaten gefällte kryst. Modifikation des $Al(OH)_3$, dieselbe verliert über H_2SO_4 kein H_2O.

Das Dihydrat, $Al_2O_5H_4$, geht allmählich in das Trihydrat über (E. T. Allen, Ch. N. **82,** 75—76; Ch. C. **1900,** II, 621).

$Al_2O_3 + 5H_2O$ entsteht, wenn man einige Stücke dicken Al-Drahtes einige Augenblicke in Hg taucht, abwischt und feuchter Luft aussetzt. Je feuchter die Luft, um so schneller entsteht das weisse bis bleigraue, voluminöse, leichte, relativ beständige Hydrat. Seine Entstehung wird ausser durch Trockenheit noch beeinträchtigt, wenn man den elektrischen Strom durch den Draht gehen lässt. — Unlösl. in H_2O, NH_3 und Alk., lösl. in HCl und HNO_3 (V. Zunino, G. **30,** I, 194—199; Ch. C. **1900,** I, 845).

Trialuminiumhydrat $Al_6O_{14}H_{10}$ =

$$\begin{array}{ccccccccc} & & OH & & & OH & & & OH & \\ & & | & & & | & & & | & \\ HO & — & Al & — & O — & Al & — & O — & Al & — OH \\ & & | & & & | & & & | & \\ HO & — & Al & — & O — & Al & — & O — & Al & — OH \\ & & | & & & | & & & | & \\ & & OH & & & OH & & & OH & \end{array}$$

erhält man durch allmähliches Zufügen von einer heissen Lsg. von Alkalialuminat zu einer kochenden Lsg. von Kalialaun bis zur schwach alkalischen Reaktion, Zusetzen von Na_2CO_3, Filtriren und Waschen, bis keine H_2SO_4 im Waschwasser mehr nachweisbar ist. Hygroskop., weisses, krümeliges Pulver, wird in der Kälte von konz. Säuren nicht gelöst, in der Wärme unter Bildung eines normalen Salzes nur langsam. KOH löst in der Wärme wenig, in der Kälte gar nichts. Wird von genau 1 Mol. sehr verd. HCl gelöst. 1%ige HCl gibt eine zähe, opalisirende, homogene Flüss., die nach längerem Stehen gelatinös wird; verdünntere Lsgn. gelatiniren auch nach längerem Stehen nicht. Konz. Lsgn. von NH_4Cl, $AlCl_3$ und anderen Salzen, sowie von HCl und HNO_3 fällen die Lsg., der Niederschlag löst sich auf Zusatz von H_2O. Alkalien und Alkalikarbonate fällen Trialuminiumhydrat. — H_2SO_4 und lösl. Sulfate geben mit dem Hydrat unlösl. Verbindungen. In Essigsäure schwieriger lösl. (Ernest Schlumberger, Bl. [3] 41—65; Ch. C. **1895,** 420—421).

Aluminate.

Kaliumaluminat K_3AlO_3 entsteht beim Schütteln von überschüssigem, mit NH_3 gefälltem und getrocknetem $Al(OH)_3$ mit KOH bei

Zimmer-T. Frisch gefälltes gelatinöses $Al(OH)_3$ löst sich dagegen zu $KAlO_2$ (W. Herz, Z. anorg. Ch. **25,** 155—156; Ch. C. **1900,** II, 709—710).

$K_2Al_2O_4 . 3H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von Kaliumhydroxyd auf Al. Mikroskop. Tafeln. Unlösl. in Alk. In H_2O unter Zersetzung lösl. (Allen und Rogers, Am. **24,** 304—318; Ch. C. **1900,** II, 1058).

Natriumaluminat Na_3AlO_3 entsteht analog dem K_3AlO_3 (W. Herz, Z. anorg. Ch. **25,** 155—156; Ch. C. **1900,** II, 709—710).

$Na_2Al_2O_4 + 4H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf Al. Weisses Pulver (Allen und Rogers, Am. **24,** 304—318; Ch. C. **1900,** II, 1058).

Lithiumaluminat $LiH(AlO_2)_2 . 5H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von Lithiumhydroxyd auf Al. Weiss, körnig (Allen und Rogers, Am. **24,** 304—318; Ch. C. **1900,** II, 1058).

Calciumaluminat $Ca_2Al_2O_5 . 7H_2O$ entsteht bei der Einwirkung einer kalten Lsg. von Calciumhydroxyd auf Al. Weisse, mikroskop., hexagonale Platten (Allen und Rogers, Am. **24,** 304—318; Ch. C. **1900,** II, 1059).

$Ca_3(AlO_3)_2 . 6H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von heissem Kalkwasser auf Al. Gleicht dem Strontiumaluminat (Allen und Rogers, Am. **24,** 304—318: Ch. C. **1900,** II, 1059).

Strontiumaluminat $Sr_3(AlO_3)_2 . 6H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von Strontiumhydroxyd auf Al. Körnig-krystallin. Niederschlag (Allen und Rogers, Am. **24,** 304—318; Ch. C. **1900,** II, 1059).

Baryumaluminat $Ba(AlO_2)_2 . 5H_2O$ entsteht bei der Einwirkung einer kalten Lsg. von Baryumhydroxyd auf Al. Weisses, amorphes Pulver (Allen und Rogers, Am. **24,** 304—318; Ch. C. **1900,** II, 1059).

$Ba_2Al_2O_5 . 5H_2O$ entsteht bei der Einwirkung einer heissen Lsg. von Baryumhydroxyd auf Al. Mikroskop., monokline Tafeln (Allen und Rogers, Am. **24,** 304—318; Ch. C. **1900,** II, 1058—1059).

Monomagnesiumaluminat $Al_2O_3 . MgO$ (Spinell) entsteht durch Einwirkung eines Stromes von 900 Amp. und 45 Volt auf ein im elektr. Ofen befindliches Gemisch von 200 g Thonerde und 100 g Magnesia. Behandeln des Reaktionsproduktes mit kochender HNO_3, Abschlämmen des Karbids in Methylenjodid oder dem Klein'schen Reagens (das Karbid ist leichter als das Aluminat). Durchsichtige Oktaëder von Quarzhärte. SG. bei $15^0 = 3{,}57$. Wird nur schwer von HFl, HCl, H_2SO_4 angegriffen, ebensowenig von Cl, Br, J, dagegen in der Wärme von Fl. C reduzirt es selbst in der Hitze des elektrischen Ofens nicht, Kalium- und Natriumhydroxyd zersetzen es in der Schmelze leicht, nicht dagegen die Karbonate von K und Na. — Ein Zusatz von CuO bei der Darstellung verleiht dem Aluminat eine rothbraune Färbung (Dufan, J. Pharm. Ch. **14,** 25—27; Ch. C. **1901,** II, 392).

Aluminium und Chlor.

$AlCl_3$. In einer, mit seitlichem und oberem Tubus, auf einer ebenen Glasplatte stehenden Exsiccatorplatte steht ein Glasdreifuss mit einer Asbestplatte. Auf dem Asbest liegt Al. Nach Füllung der Glocke mit HCl-Gas (durch den seitlichen Tubus) werden einige Gramm rothglühendes Al durch den oberen Tubus auf den Asbest geworfen. Die Reaktion verläuft ohne Zuführung weiterer Wärme (R. Escales, B. **30,** 1314—1317; Z. anorg. Ch. **19,** 361—362). Ausbeute bei nicht zu starkem HCl-Strom 70—75 g $AlCl_3$ (Ch. C. **1897,** II, 97—98).

$AlCl_3$ gewinnt man glatt beim Leiten von trockenem Cl über Al-Stücke, die in einem Verbrennungsrohr liegen. Erwärmung ist nur am Anfang nöthig. — $AlCl_3$ muss in zugeschmolzenen Gefässen aufbewahrt werden (G. Gustavson, J. pr. [2] **63,** 110—112; Ch. C. **1901,** I, 814).

$AlCl_3 + 6H_2O$ erhält man durch Lösen von frisch gefälltem AlO_3H_3 in konz. HCl oder, da krystallin. $FeCl_3$ nach dieser Methode nicht entsteht, durch Behandeln von unreinem, wasserfreien $AlCl_3$ mit H_2O, Filtriren durch Glaswolle und Versetzen mit konz. HCl. Die Lsg. wird in einer Drechsel'schen Waschflasche, die sich in einer Kältemischung von Eis und NaCl befindet, mit trockener HCl aus einem Norbland'schen Entwickelungsapparat behandelt. Die Krystalle, welche sich sofort an der Einleitungsstelle bilden, werden dekantirt, mit konz. HCl gewaschen, bis das aus dem $AlCl_3$ stammende Fe entfernt ist, und nach dem Absaugen auf einer Thonplatte an der Luft stehen gelassen, bis der Geruch nach HCl verschwunden ist. Das Salz, welches auch leicht durch Zufügen von konz. HCl zu einer kalten konz. Lsg. von $AlCl_3$ erhalten werden kann, allerdings nur in sehr kleinen Krystallen, verliert über konz. H_2SO_4 kein H_2O, nimmt aber an feuchter Luft H_2O auf. Die Krystalle stellen hexagonale Prismen zweiter Ordnung dar und sind von Rhomboëderflächen begrenzt. Die Interferenzfigur im konvergenten polarisirten Licht ist einaxig, negativ. Der Brechungsindex ist etwa 1,6, die Doppelbrechung sehr stark,

$$\omega - \varepsilon = 0{,}053$$

(L. M. Dennis, Z. anorg. Ch. **9,** 339; Ch. C. **1895,** II, 564).

$AlCl_3 + 9H_2O$. Man löst AlO_3H_3 in HCl. Bei Zimmer-T. entsteht $AlCl_3 + 6H_2O$, aus der Mutterlauge scheidet sich bei $+2^0$ bis -8^0 das Hydrat $AlCl_3 + 9H_2O$ aus, das sich bei etwa $+20^0$ unter Bildung von $AlCl_3 + 6H_2O$ zersetzt (E. Lubarski, J. russ. phys.-chem. Ges. [I] **28,** 476—478; Z. anorg. Ch. **18,** 387).

$Al_2Cl_6 . 12NH_3$ entsteht beim Ueberleiten von trockenem NH_3-Gas über trockenes $AlCl_3$ unter Wärmeentwickelung. Wenig hygroskopisch. Verliert bei 180^0 2 Mol. NH_3 unter Bildung von $Al_2Cl_6 . 10NH_3$. S. $= 380^0$. Siedet bei ca. 450^0, das Dest. ist ein weisses Pulver, $Al_2Cl_6 + 2NH_3$, welches in H_2O lösl. ist, unzersetzlich bei 450^0 siedet, sehr beständig. — Beim Dest. im H-Strom entsteht aus $Al_2Cl_6 . 10NH_3$ ein Produkt $Al_2Cl_6 + 4{,}61NH_3$. Dieses Dest. ist ein Gemenge von $Al_2Cl_6 . 2NH_3$ und $Al_2Cl_6 . 10NH_3$. — Beim Ueberleiten des NH_3 über $AlCl_3$ bei 0^0 oder beim Sättigen von $Al_2Cl_6 . 12NH_3$ bei -20^0 bis

— 30° mit NH_3 entsteht $Al_2Cl_6 . 18 NH_3$ (E. Baud, C. r. **132,** 134—136; Ch. C. **1901,** I, 437), zersetzlich unterhalb 0°. Die Verbindungen sind mit Ausnahme von $Al_2Cl_6 . 18 NH_3$ bei Abschluss von Feuchtigkeit beständig. — Auf Zusatz von überschüssigem H_2O zu $Al_2Cl_6 . 2 NH_3$ wird diese Verbindung unter Bildung eines lösl. Oxychlorides zu einer klaren Flüss. gelöst. Die anderen Verbindungen geben einen Niederschlag von Thonerde. — Die thermochemischen Werthe ergeben sich aus den Gleichungen:

Al_2Cl_6 (fest) + $2 NH_3$ (gasf.) = $Al_2Cl_6 . 2 NH_3$ (fest) . . + 82,23 Cal.
= 41,14 Cal. für 1 Mol. NH_3,

$Al_2Cl_6 . 2 NH_3$ (fest) + $8 NH_3$ (gasf.) = $Al_2Cl_6 . 10 NH_3$ (fest) + 162,95 Cal.
= 20,37 Cal. für 1 Mol. NH_3,

$Al_2Cl_6 . 10 NH_3$ (fest) + $2 NH_3$ = $Al_2Cl_6 . 12 NH_3$ . . . + 23,00 Cal.
= 11,5 Cal. für 1 Mol. NH_3

(L. Baud, C. r. **132,** 556—558; Ch. C. **1901,** I, 815).

Für $Al_2Cl_6 . 18 NH_3$ fand E. Baud (C. r. **132,** 690—692; Ch. C. **1901,** I, 876) Bildungswärme:

Al_2Cl_6 (fest) + $18 NH_3$ (gasf.) = $Al_2Cl_6 . 18 NH_3$ (fest) . + 317,85 Cal.

$Al_2Cl_6 . 12 NH_3$ + $6 NH_3$ = $Al_2Cl_6 . 18 NH_3$ . . . . . . + 49,62 Cal.
= 8,27 Cal. für 1 Mol. NH_3.

Trialuminiumchlorid $Al_6O_{14}H_{10} . HCl$ entsteht beim Eindampfen einer Lsg. von Trialuminiumhydrat in HCl (siehe Trialuminiumhydrat). Gummiartige, farblose, durchsichtige Masse, llösl. in H_2O (Ernest Schlumberger, Bl. [3] **13,** 41—65; Ch. C. **1895,** I, 421).

Aluminiumchloridschwefeltetrachlorid $AlCl_3 . SCl_4$ entsteht bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid und Aluminiumchlorid:

$$3 SCl_2 + AlCl_3 = AlCl_3 . SCl_4 + S_2Cl_2.$$

Farblose Nadeln, verlieren von 25° ab ihr Cl, von 65° den S, schliesslich bleibt $AlCl_3$ zurück (Otto Ruff und Plato, B. **34,** 1749—1758; Ch. C. **1901,** II, 262—263).

$AlCl_3 . 6 NH_3$ (?) entsteht beim Ueberleiten von trockenem NH_3-Gas über sorgfältig sublimirtes $AlCl_3$, das in einer gekühlten **U**-Röhre sich befindet. Weisses, leichtes Pulver von bedeutend grösserem Vol. als das $AlCl_3$. Nicht hygroskopisch, riecht stark nach NH_3. Beim Erh. in einer H-Atmosphäre auf über 200° entsteht wahrscheinlich der Körper $AlCl_3 . 2 NH_3$. Der Körper wird durch Luft leicht oxydirt (J. M. Stillmann und M. B. Yoder, Am. **17,** 748; Z. anorg. Ch. **13,** 370). Beim Erh. auf 100° im H-Strom entsteht $AlCl_3 . 5 NH_3$ (l. c., Ch. C. **1896,** I, 415).

$Al_2Cl_6 . NO$ entsteht bei der Einwirkung eines trockenen NO-Stromes auf $AlCl_3$. Stark hygroskopisch (V. Thomas, C. r. **121,** 128—130; Ch. C. **1895,** II, 350).

Aluminium und Brom.

Aluminiumbromid entsteht analog dem Aluminiumchlorid. Den Br-Strom erhält man durch Eintropfen von Br in einen Kolben, der

in einem Paraffinbad auf 100—120° erw. wird. Das $AlBr_3$ dest. man und entfernt die ersten Br-haltigen Antheile (G. Gustavson, J. pr. [2] **63,** 110—112; Ch. C. **1901,** I, 814—815).

$AlBr_3$. Die direkte Bildungswärme von Al und Br zu $AlBr_3$ beträgt für 1 Atom Br 41000 cal. (Beketoff, Bull. Acad. St. Petersb. [5] **10,** 79—81; Ch. C. **1899,** I, 1062). — Thomsen und Berthelot fanden durch indirekte Bestimmung 40000 bezw. 42000 cal.

$AlBr_3 . 6H_2O$ wird erhalten durch Auflösen eines Ueberschusses von Al in 25 % wässeriger HBr und Eindampfen über H_2SO_4. Die konz. wässerige Lsg. (ca. 46,5 %) erstarrt in einem Kältegemisch aus gleichen Theilen Schnee und $CaCl_2 + 6H_2O$ zu einer Masse kleiner, kurzer Krystallnadeln, wobei die T. von —18° auf —9° steigt. Nach dem Abpressen zwischen Filtrirpapier bei —10° bis —12° resultirt das Hydrat **$AlBr_3 . 15H_2O$**. Das Hexahydrat stellt durchsichtige Blättchen oder Tafeln dar, die nicht schmelzen, verwittern und sich bei +135° zersetzen. Das Hydrat $AlBr_3 . 15H_2O$ bildet kleine nadelförmige, durchsichtige und farblose Krystalle, welche bei —7° schmelzen und hierbei in H_2O und niederes Hydrat zerfallen (J. Panfilow, J. russ. phys.-chem. Ges. **27,** 77—80; Z. anorg. Ch. **12,** 230). Das MG., nach der Siedemethode bestimmt, entspricht der Formel Al_2Br_6 (E. P. Kohler, Am. **24,** 385—397; Ch. C. **1900,** II, 1261).

$AlBr_3 . Br_4 . CS_2$ entsteht durch Einwirkung von Br auf eine Lsg. von $AlBr_3$ in CS_2 oder von CS_2 auf eine Lsg. von $AlBr_3$ in Br unter stürmischer Reaktion. Grünlichgelbe Krystalle. S. = 86—90° (unter Zersetzung). Lösl. in CS_2, Aethylbromid, Aethylenbromid, Benzol. Ae. wirkt zersetzend. Mit H_2O entsteht CS_2Br (Helle und Urech, B. **15,** 273, 987), welche Verbindung durch Behandeln mit Alk. und Ae. und Umkryst. in die von Helle und Urech (l. c.) beschriebene Verbindung $C_2S_3Br_6$ übergeht (W. A. Plotnikow, J. russ. phys.-chem. Ges. **33,** 91—95; Ch. C. **1901,** I, 1193—1194).

$2AlBr_3 . Br_4CS_2$ entsteht, wenn man auf 1 Mol. $AlBr_3$ weniger als 1 AG. Br — beide in CS_2-Lsg. — wirken lässt und das entstandene Oel wiederholt mit CS_2 behandelt. (Es entsteht nicht die im J. russ. phys.-chem. Ges. **33,** 91; Ch. C. **1901,** I, 1193 beschriebene Verbindung $AlBr_3 . Br_4CS_2$.) S. 80°. Lösl. in Ae., Benzol und Petroläther. Verhält sich gegen H_2O wie $AlBr_3 . Br_4CS_2$. Beim Erw. im eingeschlossenen Rohr dissociirt sich die Verbindung in $AlBr_3$ und CS_2Br_4, während $AlBr_3Br_4CS_2$ als Dissociationsprodukte $AlBr_3$, Br und CS_2 bildet. Durch Zusatz von Br und CS_2 bildet sich aus der geschilderten Verbindung wiederum $AlBr_3Br_4CS_2$ (W. A. Plotnikow, J. russ. phys.-chem. Ges. **33,** 429—432; Ch. C. **1901,** II, 1221).

Aluminium und Jod.

Aluminiumjodid. Eine Lsg. von AlJ_3 in CS_2 erhält man durch Uebergiessen äquivalenter Mengen Metall und J in einem Kolben mit 3 Thln. CS_2. Nach 2 Tagen — am ersten unter Wasserkühlung — ist die Reaktion beendet. — Auch bei Gegenwart von überschüssigem Al ist die Lsg. durch freies J stets etwas gefärbt. — Aehnlich, aber

langsamer, entsteht AlJ_3 in Benzol oder Jodäthyl (G. Gustavson, J. pr. [2] **63**, 110—112; Ch. C. **1901**, I, 815).

$AlJ_3 . 15H_2O$ (?). $AlJ_3 . 6H_2O$ bezw. die Lsg. des Aluminiumjodids, erhalten durch Einwirkung von J auf Al in Gegenwart von H_2O unter Erw., wird, wie beim $AlBr_3 . 6H_2O$ angegeben, in einem Kältegemisch abgekühlt. Die ganze Masse erstarrt allmählich; beim Abpressen bei — 12° zwischen Papier schmilzt der grösste Theil der Krystalle. Die Zusammensetzung dürfte $AlJ_3 . 15H_2O$ sein, der S. liegt bei ca. —18° (J. Panfilow, J. russ. phys.-chem. Ges. **27**, 77—80; Z. anorg. Ch. **12**, 230). Das MG., nach der Siedemethode bestimmt, entspricht der Formel Al_2J_6 (E. P. Kohler, Am. **24**, 385—397; Ch. C. **1900**, II, 1261).

Aluminium und Fluor.

Aluminiumsubfluorid entsteht beim Behandeln einer Lsg. von Al_2O_3 in geschmolzenem Kryolith unter Druck mit H (H. S. Blackmore, Ch. Soc. Ind. **16**, 219—223; Ch. C. **1897**, I, 1148).

Aluminiumfluorid-Kupferfluorid $AlFl_3 . CuFl_2 . HFl . 8H_2O$ erhält man aus stark HFl-saurer Lsg., welche auf 1 Mol. $AlFl_3$ 1 Mol. und weniger $CuFl_2$ enthält. Grosse blaue, rhomboëderähnliche, rasch verwitternde Krystalle (R. F. Weinland und O. Köppen, Z. anorg. Ch. **22**, 266—276; Ch. C. **1900**, I, 96—97).

$AlFl_3 . 2CuFl_2 . 11H_2O$ $= AlFl_6 \begin{cases} CuF \\ Cu \end{cases} . 11H_2O$ entsteht vornehmlich aus Lsgn. von AlO_3H_3 und Kupferkarbonat in verd. HFl, welche auf 1 Mol. $AlFl_3$ 2 oder mehrere Mol. $CuFl_2$ enthalten. Blau, kugelförmig, aus einzelnen Krystallblättchen zusammengesetzt (Weinland und Köppen, Z. anorg. Ch. **22**, 266—276; Ch. C. **1900**, I, 96—97).

$2AlFl_3 . 3CuFl_2 . 18H_2O$ kryst. aus Lsgn., welche bei Gegenwart von wenig freier HFl auf 2 Mol. $AlFl_3$ genau 3 Mol. $CuFl_2$ enthalten. Tiefblaue, dicke, feldspathähnliche Prismen (Weinland und Köppen, Z. anorg. Ch. **22**, 266—276; Ch. C. **1900**, I, 96—97).

Aluminiumfluorid-Zinkfluorid $AlFl_3 . ZnFl_2 . 7H_2O$. Darstellung analog dem Fe-Salz. Farblose, kleine Krystalle (Weinland und Köppen, Z. anorg. Ch. **22**, 266—276; Ch. C. **1900**, I, 96—97).

Aluminium und Schwefel.

Aluminiumsulfür AlS entsteht beim Zusammenschmelzen von Al mit S. Gelblichgraue Masse, strahlig-krystallin. Bruch, nicht ganz reines AlS. An der Luft entsteht H_2S, durch H_2O heftige Zersetzung, gelöst von Säuren und Alkalien. Beim Behandeln mit H_2O, Säuren und Alkalien entweicht ein brennbares Gas, wahrscheinlich H:

$$AlS + 3HCl = AlCl_3 + H_2S + H$$

(Regelsberger, Z. Elektroch. **4**, 547—549; Ch. C. **1898**, II, 263).

Aluminiumsulfid Al_2S_3. Darstellung. Wasserfreies $Al_23(SO_4)$ allein oder mit einem Sulfat eines anderen Metalles gemengt, wird in einer Retorte auf beginnende Dunkelrothglut erh. und durch die Masse CS_2 oder Schwefeloxykohlenstoff geleitet:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6CS_2 = Al_2S_3 + 6CO_2 + 12S$$

(Peniakoff, Z. a. Ch. **1895,** 111).

Al_2S_3 entsteht beim Mischen von Al und S im Verhältniss $Al_2 : S_3$ und Entzünden des Gemisches mit Mg-Band (Fonzes-Diacon, C. r. **130,** 1314—1316; Ch. C. **1900,** II, 19).

Al_2S_3 entsteht durch Eintragen von Al_2O_3 in geschmolzene Alkalifluoride, Alkalichloride oder Natriumaluminat in Gegenwart von CS_2 (H. S. Blackmore, Ch. Soc. Ind. **16,** 219—223; Ch. C. **1897,** I, 1148—1149).

Al_2S_3 wird weder durch C, noch durch CaC_2 reduzirt (Geelmuyden, C. r. **130,** 1026—1029; Ch. C. **1900,** I, 1011). — Al_2S_3 eignet sich gut zur elektrolytischen Reindarstellung von Al (Fr. Gruy, Z. angew. Ch. **1894,** 290—291; Z. anorg. Ch. **7,** 114; Ch. C. **1894,** II, 126).

Doppelsulfide erhält man durch Einwirkung von CS_2 auf Aluminate in Stückform (D. A. Peniakoff, P. **18,** 832; D.R.P. 94845; Ch. C. **1898,** I, 485); beim Erh. eines Gemisches von Al_2O_3 mit dem betreffenden Metallsulfat, Phosphat u. s. w. in einer Atmosphäre von CS_2:

$$2Al_2O_3 + 4R_3PO_4 + 11CS_2 = 2(Al_2S_3 . R_2S) + 2P_2S_5 + 11CO_2$$

(D. A. Peniakoff, Patentbl. **17,** 713; D.R.P. 88840 vom 11. VI. 1895; Ch. C. **1897,** I, 142); ferner durch Erh. von Thonerdesulfat mit Schwefelalkali, Schwefelerdalkali, ZnS oder MnS in möglichst wasserfreiem Zustand mit oder ohne S:

$$Al_2(SO_4)_3 + 6MS = Al_2S_3 . 3MS + 3MSO_4 \text{ oder}$$
$$Al_23(SO_4) + 3MS + 6S = Al_2S_3 . 3MS + 6SO_2.$$

An Stelle der Schwefelverbindungen können auch die leicht in Sulfide überführbaren Karbonate oder Sulfate verwandt werden (D. A. Péniakoff, P. **17,** 362; D.R.P. 86523; Ch. C. **1896,** II, 72).

Kaliumaluminiumsulfid $K_6Al_2S_6$ entsteht analog der Natriumverbindung (Jaennigen, P. **16,** 421; D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Natriumaluminiumsulfid $Na_6Al_2S_6$ entsteht durch Erh. einer Schmelze von Thonerdehydrat mit Natriumkarbonat in einer Atmosphäre von Schwefelkohlenstoff auf Rothglut:

$$Al_2O_3 + 3Na_2CO_3 + 3CS_2 = Na_6Al_2S_6 + 6CO_2$$

(Jaennigen, P. **16,** 421; D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Calciumaluminiumsulfid entsteht analog der Natriumverbindung (Jaennigen, P. **16,** 421; D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Strontiumaluminiumsulfid entsteht analog der Natriumverbindung (Jaennigen, P. **16,** 421); D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Baryumaluminiumsulfid entsteht analog der Natriumverbindung (Jaennigen, P. **16,** 421; D.R.P. 80944; Ch. C. **1895,** II, 205).

Alaune. Löslichkeit. Bezeichnet man die Löslichkeitsdifferenz der Alaune eines und desselben dreiwerthigen Elementes mit zwei

Alkalimetallen als das Anwachsen der Löslichkeit für die letzteren, so ergibt sich die allgemeine Regel, dass das Verhältniss zwischen dem Anwachsen der Löslichkeit der entsprechenden Alaune zweier dreiwerthiger Metalle für je zwei Alkalimetalle konstant ist (James Locke, Am. **26**, 332—345; Ch. C. **1901**, II, 1109).

In 1 L. H_2O lösen sich bei 25° g Alaune:

M^{III}		M^I = Na	K	NH_4	Tl	Rb	Cs
Al	Wasserfreies Salz . .	—	72,3	91,9	75	18,1	4,7
	Wasserhaltiges Salz .	—	138,4	191,9	117,8	31,5	7,6
Vd	Wasserfreies Salz . .	—	—	316,9	256	57,9	7,7
	Wasserhaltiges Salz .	—	—	785	433,1	99,3	13,1
Cr	Wasserfreies Salz . .	—	125,1	107,8	104,8	25,7	5,7
	Wasserhaltiges Salz .	—	243,9	212,1	163,8	43,4	9,4
Fe	Wasserfreies Salz . .	existirt nicht!	zers. sich mit H_2O	441,5	361,5	97,4	17,1
	Wasserhaltiges Salz .	—	—	1244	646	169,8	27,2
Jn	Wasserfreies Salz . .	existiren nicht!	—	—	—	—	75,7
	Wasserhaltiges Salz .		—	—	—	—	117,3

(Locke, Am. **26**, 166—185; Ch. C. **1901**, II, 756).

Schmelzpunkte der Alaune:

	M^{III} = Al	V	Cr	Fe	Co	In
M^I = Na	63°	9°	—	—	—	—
K	91°	20°	89°	28°	—	—
Tl	91°	48°	92°	37°	—	—
NH_4	95°	45°	94°	40°	—	36°
Rb	109°	64°	107°	53°	47°	42°
Cs	122°	82°	116°	71°	63°	—

(Locke, Am. **26**, 166—185; Ch. C. **1901**, II, 757).

Aluminiumsulfat wird bei hoher T. in Gegenwart von H_2O-Dampf zersetzt, wobei die gesammte H_2SO_4 wiedergewonnen wird. — Beim trockenen Erh. entsteht SO_2 und O (H. S. Blackmore, Ch. Soc. Ind. **16**, 219—223; Ch. C. **1897**, I, 1148).

Basisches Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 . Al_2(OH)_6 + 9 H_2O$ erhielt J. Gadamer (Z. österr. Apoth.-V. **49**, 679—680; Ch. C. **1895**, II, 1067) beim Eindampfen von Lsgn. von Aluminiumsulfat und Kaliumchromat.

Basische Aluminiumsalze stellte Ernest Schlumberger (Bl. [3] **13**, 41; Z. anorg. Ch. **10**, 305) dar und zwar

$$Al_4SO_4(OH)_{10}.$$

Sulfodialuminiumhydrat $2\,Al_2O_3 \,.\, SO_3 \,.\, 7\,H_2O = SO_4 < \begin{matrix} Al_2(OH)_5 \\ Al_2(OH)_5 \end{matrix}$ entsteht beim Zufügen von KOH (5 Mol. auf 1 Atom Al) zu einer Aluminiumsulfat- oder Alaun-Lsg. Die Lsg. ist neutral, der Niederschlag sauer, er verliert bei 100° 2 Mol. H_2O. In der Kälte llösl. in verd. HCl, langsamer in Essigsäure, aus dieser Lsg. entsteht beim Erh. ein in der Kälte wieder lösl. Niederschlag (Schlumberger, Bl. [3] **13**, 41—65; Ch. C. **1895**, I, 420). Die Lsg. ist identisch mit dem als „Rothbeize" oder „Aluminiumacetat" in der Türkischrothfärberei hergestellten Produkt.

Aluminium und Stickstoff.

Aluminiumnitrid entsteht durch Erh. von feinem Al-Pulver mit gepulvertem CaC_2 im Porzellantiegel auf dem Gebläse. Zuerst entsteht eine bläuliche Flamme, dann wird die Masse rothglühend, plötzlich entsteht ein blendendes Erglühen. Grauweisses bis graugelbes Produkt, entwickelt mit siedendem H_2O langsam, mit Aetzalkalien reichlich NH_3. N-Gehalt 15—20 %. — Beim Erh. von Al-Pulver mit gelöschtem trockenen CaO entsteht ebenfalls ein N-reiches Gemenge (Léon Franck, Ch. Z. **20**, 38; C. r. **96**, I, 536; Ch. Z. **21**, 263; Ch. C. **1897**, I, 963—964).

Aluminiumnitrid scheint sich direkt aus Al und N zu bilden, wenn der elektrische Lichtbogen in einer Atmosphäre von N erzeugt wird. Grauschwarz, unlösl. in H_2O. Mit KOH entsteht NH_3 (Leo Arons, Naturw. Rundschau **14**, 453—454; Ch. C. **1899**, II, 643).

Al_2N_2 entsteht beim Erh. von Al-Pulver an der Luft nach erfolgter Entzündung (Matignon, C. r. **130**, 1390—1394; Ch. C. **1900**, II, 19).

Aluminiumnitrid entsteht beim Erh. von gepulvertem CaC_2 mit pulverisirtem Al an der Luft auf Rothglut. In H_2O leicht zersetzlich (A. Rossel, C. r. **121**, 941—943; Ch. C. **1896**, I, 233).

Aluminiumnitrat $Al_2(NO_3)_6 + 18\,H_2O$ entsteht aus Al-Drehspähnen und HNO_3 vom SG. 1,35 bei 100° (Th. B. Stillmann, Am. Soc. **19**, 711—716; Ch. C. **1897**, II, 888).

Aluminium und Phosphor.

Aluminiumphosphid 2(AlP) entsteht durch Erh. im elektrischen Ofen. Metallisches Aussehen (Léon Franck, Ch. Z. **22**, 236—245; Ch. C. **1898**, I, 1015).

Al_2P_2 entsteht bei der Entzündung einer Mischung der Elemente mit einem Mg-Faden oder besser mit einer Goldschmidt'schen Zündkirsche. Entwickelt mit H_2O reichliche Mengen nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs (Fonzes-Diacon, C. r. **130**, 1314—1316; Ch. C. **1900**, II, 19).

Al_3P wurde durch Erh. im elektrischen Ofen gewonnen und zeigte metallisches Aussehen (L. Franck, Ch. Z. **22**, 236—245; Ch. C. **1898**, I, 1015).

Al_3P_7 entsteht beim Ueberleiten von P-Dampf im H-Strom über glühendes Al. Schwarzgraues Pulver, bildet an der Luft PH_3 und hinterlässt eine grauweisse Masse. H_2O bildet $Al_2O_6H_6$ und einen braunschwarzen Rückstand. Säuren und Laugen lösen es unter Entwickelung von PH_3 (L. Franck, Ch. Z. **22**, 236—245; Ch. C. **1898**, I, 1014).

Al_5P_3 entsteht beim Erh. einer innigen Mischung von rothem P und Al-Pulver im H-Strom. Die Eigenschaften sind denen des Al_3P_7 ähnlich. — Beim Erh. von Al und P unter Druck explodiren die Röhren stets. Einmal konnte hierbei eine in blauen Nadeln kryst. Phosphor-Aluminiumverbindung konstatirt werden (L. Franck, Ch. Z. **22**, 236—245; Ch. C. **1898**, I, 1015).

Basisches Aluminiumphosphit $Al_2(HPO_3)_3 . Al_2O_6H_6$. Beim Lösen von kolloidaler Thonerde in ziemlich viel phosphoriger Säure, H_3PO_3, und Aufkochen der Lsg. entsteht ein Niederschlag, der aus heisser Lsg. rasch abgesaugt werden muss, weil sich beim Abkühlen ein Theil wieder löst. Der Niederschlag verliert bei 105° ca. 20% seines Gewichtes und kommt dann in seiner Zusammensetzung obiger Formel nahe (B. Grützner, A. P. **235**, 693—699; Ch. C. **1898**, I, 708).

Aluminiumphosphat ist in NH_3 und Alkalien lösl., wird durch NH_4Cl theilweise gefällt (R. M. Carven und A. Hill, Ch. Soc. Ind. **16**, 29—30; Ch. C. **1897**, I, 536—537).

Aluminiumthiopyrophosphat $Al_2P_2O_7$. Weisse, unbeständige Nadeln, an feuchter Luft, durch H_2O und Säuren zersetzlich (Ferrand, C. r. **122**, 886—889; Ch. C. **1896**, I, 1186).

Aluminium und Arsen.

Aluminiumarsenid entsteht analog dem P_2Al_2, entwickelt mit H_2O fast reinen Arsenwasserstoff (Fonzes-Diacon, C. r. **130**, 1314—1316; Ch. C. **1900**, II, 19).

Aluminium und Antimon.

Eine **Verbindung von Al und Sb** entsteht bei der Entzündung eines Gemisches von feingepulvertem Sb, Al und Na_2O_2. Mit H_2O entwickelt sich ein viel Antimonwasserstoff enthaltendes Gas (Fonzes-Diacon, C. r. **130**, 1314—1316; Ch. C. **1900**, II, 19).

AlSb schmilzt unter einer Kochsalzdecke bei 1078—1080° (Al bei 660°, Sb bei 630°), es findet hier also eine starke Erhöhung des S. statt. Die Legirung enthält 18,87% Al und 81,13% Sb und hat das SG. 4,2176. 7,07 ccm Al und 12,07 ccm Sb geben 23,71 ccm der Legirung AlSb, bei der Bildung der Legirung hat also eine sehr grosse Volumvergrösserung stattgefunden (van Aubel, C. r. **132**, 1266—1267; Ch. C. **1901**, II, 19; Journ. de Physique, April **1898**; Ch. C. **1898**, II, 1197).

Aluminium und Kohlenstoff.

Aluminiumkarbid erhielt Moissan (C. r. **125,** 839; Z. anorg. Ch. **19,** 356—357) durch Zusammenschmelzen von CaC_2 mit Al_2O_3.

Aluminiumkarbid erhält man durch Einwirkung von CaC_2 auf geschmolzenes Chloraluminiumchlornatrium (Bullier und La soc. des carbures mét. D.R.P. Kl. 40a, Nr. 118177; Ch. C. **1901,** I, 604).

$\mathbf{Al_4C_3}$ entsteht unter Zersetzung von CO_2 oder CO bei der Darstellung des Aluminiumjodids durch Einwirkung von J und Al-Pulver in einem CO_2-Strom (Guntz und Moissan, C. r. **124,** 187; Z. anorg. Ch. **16,** 230—231). Bei Anwendung von CO ist die Reaktion heftiger:

$$Al_6 + 3CO = Al_2O_3 + Al_4C_3.$$

Gegenwart von AlJ_3 oder $AlCl_3$ erleichtert die Reaktion (l. c.; Ch. C. **1897,** I, 454—455).

Al_4C_3 erhält man bei der Einwirkung dampfförmiger Thonerde mit dem Dampf von C oder durch Erh. von Al in einem Schiffchen aus C im elektrischen Ofen (300 Amp. und 65 Volt) (Moissan, C. r. **119,** 335; C. r. **119,** 16; Z. anorg. Ch. **11,** 301). Al_4C_3 bildet gelbe Krystalle vom SG. 2,36, die von H_2O schon in der Kälte quantitativ gemäss der Gleichung zersetzt werden:

$$Al_4C_3 + 12H_2O = 3CH_4 + 4Al(OH)_3.$$

Wird von Cl unter Bildung von $AlCl_3$ und C, von Br bei 700° analog angegriffen (Moissan, C. r. **119,** 16—20; Z. anorg. Ch. **7,** 186; Ch. C. **1894,** II, 268—269).

J wirkt bei Hellrothglut noch nicht. O wirkt bei Dunkelrothglut nur wenig ein, S bildet bei dieser T. unter lebhafter Wärmeentwickelung Aluminiumsulfid und Spuren von CS_2, während die Hauptmenge des C unverändert bleibt. N und P wirken bei Dunkelrothglut nicht ein. Mit $KMnO_4$ gemischt entsteht unter schönem Aufleuchten CO_2 und Thonerde. $K_2Cr_2O_7$ und CrO_3 verbrennen das Karbid langsam bei Dunkelrothglut. PbO wird unter Aufglühen reduzirt. Geschmolzenes $KClO_3$ und KNO_3 sind ohne Einwirkung. Konz. HCl greift nur langsam an, verd. HCl löst es in einigen Stunden. Konz. siedende H_2SO_4 wird zu SO_2 reduzirt, verd. reagirt bei 100°. Geschmolzenes Alkali greift bei 300° sehr energisch an, Alkalikarbonate sind auch bei heller Rothglut ohne Einwirkung (Moissan, A. ch. [7] **9,** 302 bis 337; Ch. C. **1896,** II, 1082—1083).

Die ausschliessliche Bildung von Methan aus Al_4C_3 wird bewirkt durch das Gesetz der Erhaltung des Molekültypus, welches unter Umständen sogar den Eintritt endothermer Reaktionen ermöglicht, hier aber damit zusammenfällt, dass die Bildung von Methan mehr Wärme entwickelt, als die Bildung von Aethylen oder Aethan oder C_2H_2 oder Benzol neben freiem H (Berthelot, C. r. **132,** 281—290; Ch. C. **1901,** I, 610).

Basische Aluminiumkarbonate scheinen nach W. C. Day (Am. **19,** 707; Z. anorg. Ch. **18,** 232) bei der Darstellung von Natriumaluminat bei der Einwirkung von CO_2 auf Thonerde zu entstehen (Ch. C. **1898,** I, 16).

Kaliumaluminiumdoppelrhodanid $K_3Al(SCN)_6 + 4H_2O$ entsteht aus frisch gefällten $Al(OH)_3$, HSCN und KCNS. Farblose, sehr hygroskop. Krystalle. Analog das Na- und NH_4-Doppelsalz (Rosenheim und Cohn, B. **33**, 1111; Ch. C. **1900**, I, 1125).

Natriumaluminiumdoppelrhodanid entsteht analog dem Kaliumsalz (Arthur Rosenheim und Robert Cohn, B. **33**, 1111—1114; Ch. C. **1900**, I, 1125).

Ammoniumaluminiumdoppelrhodanid entsteht analog dem Kaliumsalz (Arthur Rosenheim und Robert Cohn, B. **33**, 1111—1114; Ch. C. **1900**, I, 1125).

Borsaure Thonerde entsteht aus einem borsauren Salz (Borax) und einer Al-Verbindung (z. B. schwefelsaure Thonerde). Durch Zusatz von Gerb- oder Weinsäure zu der borsauren Thonerde sollen Präparate entstehen, die eine technische und therapeutische Verwendung gestatten (M. Leuchter, P. **15**, 870; D.R.P. 77315; Ch. C. **1895**, I, 192).

Aluminium und Silicium.

Aluminiumnatriumsilikat. Das von G. Friedel (Bull. Soc. franç. Min. **19**, 5; Ch. C. **1896**, II, 53) dargestellte wasserhaltige Aluminiumnatriumsilikat enthielt:

SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	K_2O	H_2O	
38,98	32,95	19,09	3,19	5,89,	während
39,73	33,77	20,53	—	5,96	

die der Formel $2SiO_2 . Al_2O_3 . Na_2O . H_2O$ entsprechenden Zahlen sind. Die Verbindung ist somit als Natriumthomsonit aufzufassen (C. Friedel, Bull. Soc. franç. Min. **22**, 17—18; Ch. C. **1899**, I, 1045).

Aluminiumlegirungen.

Die nach der Methode von Moissan (die Mischung der Metalloxyde mit Al-Pulver wird in geschmolzenes Al eingetragen) dargestellten Legirungen haben nach Combes (C. r. **122**, 1482; Z. anorg. Ch. **14**, 205) den Nachtheil, dass sich die zugleich entstehende Thonerde nicht gut von den Legirungen trennen lässt. Combes empfiehlt Metallsulfide oder Chloride zu benutzen. Die Reaktion verläuft dann quantitativer. Combes stellte so Legirungen von Al mit Ni, Mn und Cr dar (Ch. C. **1896**, II, 338—339).

Al-Legirungen erhält man durch Eintragen der mit Al-Feilspähnen gemischten schwer reduzirbaren Oxyde (z. B. von Ni, Mo, W, U und Ti) in geschmolzenes Al. Durch die Verbrennung eines Theiles des Al wird hierbei so viel Wärme entwickelt, dass auch die am schwersten reduzirbaren Oxyde ihren O an das Al abgeben (Moissan, A. ch. [7] **9**, 337—356; Ch. C. **1895**, II, 74; **1896**, II, 1085).

Legirungen des Al und Röntgenstrahlen. In Au-Al-Legirungen erkennt man die fast undurchlässigen Krystalle von $AuAl_2$ in der durchlässigeren eutektischen Mischung dieser Verbindung mit Al.

Freies Au ist nicht vorhanden. — In Cu-Al-Legirungen erkennt man deutlich farnkrautartige Al-Verbindungen. — Ag-Al-Legirungen geben schöne Bilder (Ch. Th. Heycock und Fr. H. Neville, Soc. **73,** 714—723; Ch. C. **1899,** I, 247—248).

Legirungen von Al und Mg haben folgenden S.:

% Al	% Mg	S.
100	0	650°
90	10	585
80	20	530
70	30	432
60	40	450
50	50	462
45	55	445
40	60	450
35	65	455
30	70	424
25	75	356
20	80	432
15	85	432
10	90	437,5
5	95	595
0	100	635

Man erhält also eine Kurve, die 2 Maxima (455° und 462°) und 3 Minima (356°, 445° und 432°) aufweist, von denen die 2 Maxima auf die Al-Mg-Verbindungen $AlMg_2$ und AlMg schliessen lassen. Mit wachsendem Gehalt an Mg nimmt die Sprödigkeit bis zu einem Maximum, das bei 50 % liegt, zu und darauf wieder ab (Boudouard, C. r. **132,** 1325—1327; Ch. C. **1901,** II, 89—90).

Magnalium. Diese Bezeichnung umfasst die ganze Gruppe der Al-Mg-Legirungen. Die Festigkeit der Legirung steigt mit dem Mg-Gehalt, die Dehnbarkeit fällt mit demselben. Gussmagnalium mit 10—15 % Mg ist nahezu silberweiss, sehr politurfähig. Magnalium mit 2—5 % Mg ist am geeignetsten für Drahtzug, mit 5—8 % als Walzmetall, mit 12—15 % als Gussmaterial, mit 20—30 % für Theilkreise an optischen und anderen Instrumenten, für Lager u. s. w., mit über 30 % als Spiegelmaterial. — SG. des Magnaliums ist kleiner als das des Al und zwar um so kleiner, je mehr Mg zugesetzt ist. Der Bruch ist unter Umständen feinkörnig, wie beim Stahl. S. 600—700°. Spez. Wärme etwas grösser als die des Al. Das Giessen gelingt im Vergleich zum Mg ausgezeichnet, das Metall ist leicht dünnflüssig zu erhalten, füllt, in dunkelrothglühendem Zustand gegossen, die feinsten Formen sehr gut aus; der Guss ist bei mässiger Vorsicht dicht, fast porenfrei. Nach vorläufigen Versuchen lässt es sich mindestens ebensogut löthen, wie Al. Besitzt ausgezeichnete Bearbeitungsfähigkeit, welche es in eine Reihe mit Messing und Rothguss stellen (Klaudy, Oesterr. Ch.-Z. **2,** 636—638; Pharm. Post **32,** 704; Ch. C. **1900,** I, 245; Miethe, Verh. d. Ver. z. Förd. d. Gewerbfl. **1900,** 93—98;

Mach, P. **20,** 887; D.R.P. 105502; Ch. C. **1900,** I, 80; P. **21,** 282; D.R.P. 107868; Zus.-Patent zu 105502; Ch. C. **1901,** I, 934).

Die Bearbeitungsfähigkeit von Al-Legirungen (90—98 % Al mit 2—10 % Mg, Mg-haltigen Al-Legirungen mit Cu, Neusilber, Messing [Cu_2Zn], Weissmessing [$CuZn_2$], Sb, Sn, Zn, Cd und Fe) wird durch plötzliches Abkühlen der flüss. Legirung erhöht. Das Abkühlen wird herbeigeführt durch Einbringen in Blechformen, in welche das flüss. Metall gegossen ist, bei freibleibender Einflussöffnung in fliessendes Wasser und Hin- und Herführen in demselben. Anstatt Wasser können auch Salzlösungen oder Quecksilber verwendet werden (Deutsche Magnalium-Gesellsch. m. b. H., D.R.P. Kl. 40b, Nr. 119643; Zus.-Pat. zu Nr. 113935; Ch. C. **1900,** II, 800; Ch. C. **1901,** I, 980).

Mg wird aus feuerflüss. Magnesiumhalogenverbindungen elektrolytisch unter Anwendung einer Kathode aus Aluminiummagnesiumlegirung und Magnalium durch Nachtragen von Al während der Elektrolyse dargestellt. Es wird so eine gleichmässige Legirung erzielt und die Gasabsorption wesentlich vermindert (Deutsche Magnalium-Gesellsch. m. b. H., Berlin, Patent Kl. 40b, Nr. 121802; Ch. C. **1901,** II, 155).

Al und Zn. Durch Einwirkung von Al auf das ZnO entsteht Al_2O_3 und Zinkaluminiumlegirung. Analog entsteht eine Kadmiumaluminiumlegirung (Franck, Ch. Z. **22,** 236—245; Ch. C. **1898,** I, 1016).

Kupferaluminiumlegirungen. Die Verbindung AlCu scheint nicht zu existiren, Al_2Cu und $AlCu_3$ wurden dagegen von Le Chatelier (C. r. **120,** 1050; Z. anorg. Ch. **10,** 299) isolirt.

Cu_3Al, durch Einwirkung von Al auf reines Kupferoxyd erhalten, ist krystallin., unlösl. in verd. HCl.

CuAl, ebenso erhalten, ist lösl. in HNO_3.

$CuAl_2$, ebenso erhalten, kryst. in grossen Blättchen und ist ziemlich schwer lösl. in konz. siedender HNO_3 (Guillet, C. r. **133,** 684 bis 686; Ch. C. **1901,** II, 1223).

Cu_4Al_9 entsteht beim Zusammenschmelzen gleicher Gewichtstheile Kupfer und Aluminium. Spröder, silberweisser Regulus, der mit grossen, spiessigen Krystallen von silberweisser Farbe und starkem Glanz durchsetzt ist. SG. 4,118. HNO_3 greift nur schwer an, HCl zersetzt es unter Zurücklassung von Kupfer, Königswasser löst es leicht und vollständig (Brunck, B. **34,** 2733—2735; Ch. C. **1901,** II, 908).

Aluminiumlegirung aus Aluminiumkupfer und Ferrochrom oder Cr besitzt grosse Härte, Festigkeit und Schmiedbarkeit (Berg, P. **18,** 158; D.R.P. 90723; Ch. C. **1897,** I, 1138).

Al-Legirung für Lettern. Verwendet wird eine Legirung mit 75—90 % Al, 2—10 % Cu, 2—23 % Sn (Roebelen, P. **20,** 170; D.R.P. 101020; Ch. C. **1899,** I, 1095).

Aluminiumbronzefarben. Bei Zutritt von Feuchtigkeit und Wärme zu verpackter Al-Bronze kann H-Entwickelung explosionsartig auftreten und, wenn das Verpackungsmaterial brennbar ist, zu Bränden

führen (Kayser, Z. öff. Ch. **3,** 93—94; Ch. C. **1897,** I, 833; Stockmeier, Ph. C. **39,** 763—764; Ch. C. **1898,** II, 1292).

Borbronze. Mit B-haltigem Al dargestellte Boraluminiumbronze ist fester, dauerhafter und schmilzt leichter als die Legirung aus Al und Cu (H. N. Warren, Ch. N. **73,** 263; Z. anorg. Ch. **14,** 204). Durch Schmelzen von Cu mit 5—10% borhaltigem Al erhält man eine nicht spröde Bronze von leichter Schmelzbarkeit und Gussfähigkeit (H. N. Warren, Ch. N. **68,** 273; Z. anorg. Ch. **6,** 203).

Aus dem Oxyd durch Einwirkung von Al. Es entsteht Al_2O_3 und Boraluminium (Léon Franck, Ch. Z. **22,** 236—245; Ch. C. **1898,** I, 1016).

Nass.

Glas.

Herstellung. Glasschmelzen nimmt Becker (P. **20,** 190; D.R.P. 101176; Ch. C. **1899,** I, 1119) mit Hülfe des elektr. Flammenbogens vor.

Läuterungsprozess der Glasschmelze. Ein wahres Glas der Formel $6SiO_2 . M^{II}O . M^I_2O$, resp. $2P_2O_5 . M^{II}O . M^I_2O$ entsteht nach den Gleichungen:

$$Si_3O_5{<}{}^{ONa}_{ONa} + Ca{<}{}^{O}_{O}{>}Si_3O_5 = Si_3O_5{<}{}^{ONa . NaO}_{O\ .\ Ca\ .\ O}{>}Si_3O_5 \text{ und}$$

$$P_2O_4{<}{}^{ONa}_{ONa} + Ca{<}{}^{O}_{O}{>}P_2O_4 = P_2O_4{<}{}^{ONa . NaO}_{O\ .\ Ca\ .\ O}{>}P_2O_4.$$

Im Anfang des Schmelzprozesses bildet sich infolge ungleichmässiger Mischung zunächst ein Gemenge einfacher Silikate, die erst bei hoher T. in der Läuterungsperiode zusammentreten (Karl Zulkowski, Ch. **23,** 108—114; Ch. C. **1900,** I, 1043).

Die Einführung von Thonerde in Glas verhindert oder verzögert wenigstens die Entglasung und gestattet ohne Nachtheil, eher mit Vortheil, dass ein Theil des Alkalis durch eine äquivalente Menge CaO ersetzt werden kann, wodurch ein festeres, elastischeres und weniger veränderliches Glas erhalten wird. — Die SiO_2 kann ohne Nachtheil durch 7—8 % Thonerde ersetzt werden, die Schmelzbarkeit wird dadurch leicht erhöht, die Dehnbarkeit nicht merklich vermindert. Der einzige Nachtheil bei der Verwendung der Thonerde besteht in der möglichen Färbung durch das beigemengte Fe_2O_3. — Fensterscheiben werden durch Verwendung von Thonerde — am besten in der Form von Feldspath — verbessert (Léon Appert, C. r. **122,** 672—673; Ch. C. **1896,** I, 978—979).

Zur Entfärbung des Glases dient eine Mischung von $30 MnO_2$, 25 Se, $20 Bi_2O_3$, $15 NiO_2H_2$ und $10 As_2O_3$, erhöht gleichzeitig auch den Glanz (R. Moser, B. **29,** Ref. 928; D.R.P. 88615; P. **21,** 454; D.R.P. 108595; Ch. C. **1900,** I, 1144).

Entfärbung bedingt einen Zusatz von wenig Ce und Praseodym enthaltenden Neodym- und Erbiumverbindungen vor oder während des Schmelzens des Glassatzes. Die blaugrüne Farbe des gewöhnlichen Glases wird durch die rosenrothe Farbe des Erbiums oder Neodyms aufgehoben (G. P. Drossbach, P. **20,** 538; D.R.P. 103441; Ch. C. **1899,** II, 598).

Analysen einiger Rohmaterialien veröffentlicht K. W. Jurisch (Z. angew. Ch. **1898,** 198; Ch. C. **1898,** I, 806).

Mikrochemische Glasanalyse empfiehlt H. Hemmes (Rec. trav. ch. Pays-Bas **16,** 369—384; Ch. C. **1898,** I, 415).

Konstitution. Nach verschiedenen Autoren werden die Gläser aufgefasst als

1. chemische Individuen oder als
2. gegenseitige Lösungen von Silikaten oder als
3. unbestimmte Mischungen bestimmter Silikate oder endlich als
4. Gemische heterogener Substanzen.

Diese letzte Auffassung ist nach W. Jackson und E. M. Rich die richtige (J. Soc. Ch. Ind. **20,** 555—560; Ch. C. **1901,** II, 512—513).

Die Zusammensetzung eines Musterglases gibt die empirische Formel $6\,SiO_2 . M^{II}O . M^I_2O$. Fehlt es an einem der beiden letzten Bestandtheile, so entsteht ein einfaches Silikat — ein Halbglas —, das sich dem Vollglas beimengt (Karl Zulkowski, Ch. Ind. **23,** 346 bis 359; Ch. C. **1900,** II, 924). Nach Mylius und Forster (B. **22,** 1100; Ch. C. **1899,** II, 324) ist das Glas ein wahres Doppelsilikat; durch den Eintritt des zweiwerthigen Metalls findet eine Bindung zweier Polykieselsäuren statt, entsprechend der allgemeinen Formel:

$$Si_nO_{2n-1} < \begin{matrix} OM^IM^IO \\ OM^{II}O \end{matrix} > Si_nO_{2n-1}.$$

Homogenes Glas kann daher nur gewonnen werden:

1. wenn die Mengen der SiO_2 und der Basen in dem der Musterformel $6\,SiO_2 . M^{II}O . M^IO$ entsprechenden Verhältniss zu einander stehen;
2. wenn man aus jeder Reihe der Basen $M^{II}O$ und M^IO nur eine Base auswählt;
3. bei den Alkalien können Kali und Natron in äquivalenten Verhältnissen gleichzeitig verwendet werden.

Ein homogenes, mit FeO gefärbtes Buntglas wird dem Schema $Si_nO_{2n-1}O_2Fe$ oder aber dem Schema

$$Si_nO_{2n-1} < \begin{matrix} ONaNaO \\ O . Fe . O \end{matrix} > Si_nO_{2n-1}$$

entsprechen (Karl Zulkowski, Ch. Ind. **22,** 280—292; Ch. C. **1899,** II, 324—325).

In Borsäuregläsern sind nur Verbindungen von Polymetaborsäuren, in borsäurehaltigen Silikatgläsern wahrscheinlich Verbindungen von Borkieselsäure anzunehmen. Beim Niederschmelzen von $4\,SiO_2 . 2\,B_2O_3$ mit 1 Mol. $CaCO_3$ und 1 Mol. Na_2CO_3 resultirt offenbar eine homogene Glasmasse von der Konstitution $Ca(O . SiO . O . B_2O_2 . O . SiO . ONa)_2$, die mit Normalglas harmonirt. In dieser Formel ist die Stellung des Borsäurerestes natürlich ganz unbestimmt. Der Prozess kann aber auch, wie folgt, verlaufen:

$$16\,SiO_2 + 6\,B_2O_3 + 3\,CaCO_3 + 3\,Na_2CO_3$$
$$= 2(6\,SiO_2 . CaO . Na_2O) + (6\,B_2O_3 . CaO . Na_2O) + 6\,CO_2.$$

Zinndioxyd, SnO_2, liefert beim Schmelzen mit K_2CO_3 Polymetastannate:

$$2\,SnO_2 + K_2CO_3 = KO\,.\,SnO\,.\,O\,.-SnO\,.\,OK + CO_2.$$

Auf der Bildung dieser sehr strengflüss. Polystannate beruht jedenfalls die grosse trübende Wirkung des SnO_2, auch die trübenden Theilchen des Emailglases bestehen wohl aus Polystannaten der alkalischen Schmelzmaterialien. — Beim Schmelzen von SnO_2 mit Na_2CO_3 entsteht gewöhnliches Natriummetastannat (Präparirsalz), $SnO(ONa)_2$.

Das Kalkmetaphosphat geht beim Schmelzen mit K_2CO_3 in ein Orthophosphat über, die Zusammensetzung der entstehenden Polymetaphosphorsäuren wird daher durch die Formeln $P_{2n}O_{5n-1}\,.\,(OH)_2$ oder $n\,P_2O_5 + H_2O$ wiederzugeben sein. — Bei allmählichem Erh. und nachherigem Schmelzen von gut kryst. Monocalciumorthophosphat entsteht Kalkmetaphosphat, $CaO\,.\,P_2O_5$. Aehnlich entsteht Natriummetaphosphat, $Na_2O\,.\,P_2O_5$. Durch Zusammenschmelzen dieser beiden einfachen Phosphate entsteht das Doppelmetaphosphat $2\,P_2O_5\,.\,CaO\,.\,Na_2O$, durch Zusatz von HPO_3 zwei andere Phosphatgläser $4\,P_2O_5\,.\,CaO\,.\,Na_2O$ und $6\,P_2O_5\,.\,CaO\,.\,Na_2O$. Mit dem Gehalt an P_2O_5 nimmt die Schmelzbarkeit zu. — Die zur Herstellung von Opal- oder Milchglas verwandte Knochenasche ist als phosphorsäurehaltiges und kalklieferndes Material anzusehen.

Arsensäure spielt in der Glastechnik kaum eine Rolle, Antimonsäure wurde vielfach in getrübten venetianischen Gläsern gefunden (Karl Zulkowski und Franz Cedivoda, Ch. Ind. **23**, 108—114; Ch. C. **1900**, I, 1041—1043).

Eigenschaften. Es ist bei den Jenenser Versuchen gelungen, ausser den bekannten Grundstoffen des Glases, Si, Na, K, Ca, Pb, noch 28 Elemente in Mengen von über 10 % in Gläser einzuführen und ihre Einwirkung auf die Eigenschaften des Glases zu studiren. Es sind dies B, P, Li, Mg, Zn, Cd, Ba, Sr, Al, Be, Fe, Mn, Ce, Di, Er, Ag, Hg, Tl, Bi, Sb, As, Mo, Ni, Wo, Sn, Ti, Ur, F. Es wurde zunächst der Einfluss der Bestandtheile auf die Ausdehnungskoëffizienten der Gläser untersucht. Derselbe ist bei alkalifreiem Barytborosilikatglas mit 25 % BaO und 14 % B_2O_3 0,00001375 und bei einem Thonerdeglas mit 12 % Al_2O_3 0,00003369 für 1°. Diese Untersuchungen führten zur Darstellung von verbesserten Wasserstandsgläsern, die aus Verbundglas hergestellt werden, indem ein Glas von kleinerem Ausdehnungsvermögen von einem Glas von grösserem Ausdehnungsvermögen überfangen wird. Dadurch wird die Innenseite, die sich weniger stark zusammenzieht, in den Zustand der Kompression gebracht, wobei sie mechanischen Angriffen durch mitgerissene Quarzkörnchen gut widersteht. Auch ist das für die Innenwand der Wasserstandsröhren verwendete Glas chemisch sehr widerstandsfähig.

Nach einer besonderen Methode wurde das Verhalten verschiedener Gläser bei längerer Erwärmung und die dabei auftretende remanente Volumveränderung untersucht. Diese Untersuchungen, welche hauptsächlich die Herstellung von Thermometerglas bezweckten, führten zu einem normalen Thermometerglase, welches nicht nur in thermischer Beziehung grosse Vorzüge besitzt, sondern auch chemisch sehr widerstandsfähig ist. Für letzteren Zweck musste ein Ueberschuss von Alkali

vermieden werden; für das thermische Verhalten ist es von Wichtigkeit, dass nur ein Alkali in dem Glase vorhanden ist. Das Normalthermometerglas ist absolut kalifrei und enthält 7 % ZnO, 7 % CaO, 14 % Na_2O, 2 % B_2O_3, 67,3 % SiO_2, 2,5 % Al_2O_3 und 0,2 % Mn_2O_3. Noch besser ist das Borosilikatglas mit 11 % Na_2O, 5 % Al_2O_3, 0,05 % Mn_2O_3, 12 % B_2O_3 und 71,95 % SiO_2. Das Jenenser Gerätheglas zeichnet sich durch geringste Angreifbarkeit gegen chemische Einwirkung und durch Widerstand gegen grosse Temperaturdifferenzen vortheilhaft aus. Noch geringere Angreifbarkeit hat das alkalifreie Barytborosilikatglas mit 25 % BaO, 5 % ZnO, 4,5 % Al_2O_3, 0,08 % Mn_2O_3, 14 % B_2O_3, 51,22 % SiO_2 und 0,2 % As_2O_5.

Umfangreiche Versuche wurden gemeinsam von Schott und Abbe angestellt. Es kam darauf an, Crown- und Flintglas darzustellen, bei welchen die Farbenzerstreuung in den verschiedenen Zonen des Spektrums ein annähernd gleiches Verhältniss zeigt, und ferner solche Gläser herzustellen, welche schwache Zerstreuung bei hohem Brechungsindex besitzen. Das war erforderlich zur Beseitigung des sekundären Spektrums und der sphärischen Aberration. Diesen Anforderungen entsprechen die Silikatgläser nicht, wohl aber konnten Boratgläser als Flint und Phosphatgläser als Crown verwandt werden. Das Boratflintglas, welches sich am besten eignet, enthält 32 % PbO, 12 % Al_2O_3 und 56 % B_2O_3 und ist frei von Kalk und Kieselsäure. Das mittlere Phosphatcrown enthält 28 % BaO, 59,5 % P_2O_5, 8 % Al_2O_3, 3 % B_2O_3, 1,5 % As_2O_5. Alkalien durften in die Phosphat- und Boratgläser nicht eingeführt werden, damit sie hart genug und nicht hygroskopisch wurden. — Die sorgfältige Kühlung der Gläser erfolgt in einer gewaltigen Gasflamme, deren T. automatisch langsam erniedrigt wird. Ein ganz allmählicher Abfall von 465° auf 370° vollzieht sich dabei in 4 Wochen (Glinzer, Z. angew. Ch. **1894,** 743—750; Ch. C. **1895,** I, 304).

Die Borsäure macht das Glas leichter schmelzbar und härter, der Gehalt an Borsäure übt auf den Ausdehnungskoëffizienten des Glases einen bestimmten Einfluss aus: bei Steigerung des Borsäuregehaltes wird der Ausdehnungskoëffizient zunächst kleiner, dann steigt er an (L. Grenet, C. r. **123,** 891; Z. anorg. Ch. **16,** 229). Wird der Gehalt an Borsäure bei einem Glas kontinuirlich verändert, so fällt der Ausdehnungskoëffizient, wächst darauf und nähert sich dem der reinen Borsäure. Ein Ueberschuss bewirkt Entglasung. Die Resultate der Messungen der Ausdehnung sind folgende (die Koëffizienten sind mit 10^{-8} zu multipliziren):

Natriumborate:

$NaO_2 . BO_3$	953
$NaO_2 . 5 BO_3$	704
$NaO_5 . 13 BO_3$	817
$NaO_{10} . 18 BO_3$	933
$NaO_{16} . 83 BO_3$	1019
BO_3	1414

Zinkborat:

$1,5 ZnO . BO_3$	374

Lithiumborate:

$LiO . 3 BO_3$	678
$LiO . 4 BO_3$	590
$LiO . 5 BO_3$	646
$LiO . 10 BO_3$	900

Bleiborate:

$3 PbO . BO_3$	1270
$PbO . BO_3$	974
$PbO . 2 BO_3$	669
$PbO . 2,5 BO_3$	609
$PbO . 3 BO_3$	669

Weisses Glas und Borsäure:

Weisses Glas	847
70,7 Glas + 29,3 BO_3	685
57,2 „ + 42,8 BO_3	570
38,59 „ + 61,41 BO_3	596
30,8 „ + 69,2 BO_3	653

Flaschenglas und Borsäure:

Flaschenglas		659
85 Glas + 15 BO_3		631
75 „ + 25 BO_3	entglast	600
70 „ + 30 BO_3	entglast	629
50 „ + 50 BO_3	entglast	858

(L. Grenet und Chatenet l. c.; Ch. C. **1897,** I, 135).

Chemisches Verhalten des Glases. Aus vergleichenden Versuchen des Verhaltens einiger guter Glassorten gegen H_2O, Säuren und Basen ergab sich, dass kein Glas in jeder Hinsicht dem anderen überlegen sei, dass aber ein Glas mit 6,2% K_2O, 6,4% Na_2O, 10,0% CaO, 0,2% Mn, 0,4% $(AlFe)_2O_3$, 76,8% SiO_2 das beste ist (F. Förster, B. **26,** 2915—2922; Ch. C. **1894,** I, 243). Zwei Sorten alkalifreien Glases (12% BaO, 4,6 und 3,7% ZnO, 3,3 und 3,7% Al_2O_3, 15 und 13% B_2O_3, 65 und 68% SiO_2) waren den besten bisher bekannten Gläsern um das Fünffache an Unlöslichkeit überlegen, Jenenser Gerätheglas um das Dreifache. Die Haltbarkeit von H_2O in Flaschen aus Jenenser Gerätheglas ist mehr als doppelt so gross als bei den besten bisher dargestellten Flaschen. Alkalifreie Gläser isolirten bei 60% Luftfeuchtigkeit vollkommen, bei 80% noch recht gut (F. Kohlrausch, B. **26,** 2998—3003; Ch. C. **1894,** I, 309—310).

Nach 2 Jahren war eine mit HBr gefüllte Röhre aus Glas angegriffen worden. Bei 50tägiger Einwirkung des Sonnenlichtes trat keine Veränderung ein (Berthelot, A. ch. [7] **21,** 206; Ch. C. **1900,** II, 938).

Bei der Einwirkung von Magnesiamixtur auf Glas entstehen dünne, perlmutterglänzende Häutchen von der Zusammensetzung 31,29% H_2O, 32,99% SiO_2, 34,80% MgO, 0,87% Al_2O_3 (Spur Fe_2O_3), d. h. nahezu $3 MgO . 2 SiO_2 + 6 H_2O$, während dem Serpentin die Formel $3 MgO . 2 SiO_2 . 2 H_2O$ zukommt (L. L. de Koninck, Ch. Z. **19,** 450 bis 451; Ch. C. **1895,** I, 817; Ch. Z. **20,** 129; Ch. C. **1896,** I, 774 bis 775).

Reagenzgläser u. s. w. waren so alkalireich, dass sie beim Liegen an der Luft allmählich Verwitterungserscheinungen zeigten, beim Kochen mit H_2O färbte dieses rothes Lackmuspapier blau (Liebermann, B. **31,** 1818; Ch. C. **1898,** II, 402). Das Glas enthielt: 66,52% SiO_2, 24,52% Na_2O, 7,81% CaO, 0,48% $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ (E. Hoyer, Ch. Z. **22,** 1033; Ch. C. **1899,** I, 307).

Bei Einwirkung von Hitze und Druck wird das Glas zersetzt. Hierbei übt die T. einen stärkeren Einfluss aus als der Druck, wiewohl auch diesem ein Theil der Wirkung zuzuschreiben ist (G. Spezia, Neues Jahrb. [1895] **2,** 242; Z. anorg. Ch. **14,** 451).

Ausdehnung. Aehnlich wie die Borsäure verhalten sich PbO, CaO, Mn und Thonerde. Zusätze von K_2O, Na_2O, Li, $Ca_3P_2O_8$, $CaFl_2$ und Kryolith vergrössern den Ausdehnungskoëffizienten. Im Wesentlichen vermindernd wirken (bis zu einem bestimmten Maximalzusatz) SiO_2, Al_2O_3, PbO, ZnO, Fe_2O_3 und die färbenden Oxyde (L. Grenet, Bull. Soc. de l'Enc. [5] **2;** Ch. N. **76,** 101—102; Ch. C. **1897,** II, 717).

Zwei Proben Jenenser Borosilikatglas 59^{III} aus zwei Schmelzen zeigten bis 500° die Ausdehnung λ für die Längeneinheit im gekühlten

Zustande $\lambda = \{5814\,t + 0{,}804\,t^2\} \cdot 10^{-9}$ für eine Thermometerkapillare von 5,2 mm äusserem Durchmesser, und $\lambda = \{5852\,t + 0{,}959\,t^2\} \cdot 10^{-9}$ für einen massiven Stab von 5,7 mm Durchmesser (L. Holborn und E. Grüneisen, Ann. Phys. [4] **6,** 136—145; Ch. C. **1901,** II, 676).

Elektrische Leitfähigkeit. Ein Glas mit 50,5% SiO_2, 42,14 PbO, 0,41 $(FeAl)_2O_3$, 6,93 K_2O, Spuren Na_2O hatte das SG. 3,495, die Dielektrizitätskonstante 7,966 bei 15°, 7,630 bei 120°. Der spez. Widerstand war für die Messung zu hoch, jedenfalls höher als $18000 \cdot 10^{10}$ bei 130°. Der Widerstand eines Jenenser Bleikaliglases betrug mehr als $35000 \cdot 10^{10}$ Ohm und hatte das SG. = 3,591, die Dielektrizitätskonstante 7,991 bei 14° und enthielt 44,5 SiO_2, 46,6 PbO, 0,4 MnO + As_2O_3, 8,0 K_2O, 0,5 Na_2O. Ein Jenenser Ba-Glas mit 33 SiO_2, 12 B_2O_3, 6 Al_2O_3, 1 MnO + As_2O_3, 48 BaO und dem SG. = 3,565 hatte einen Widerstand von mehr als $59000 \cdot 10^{10}$ Ohm, bei allen T. die Dielektrizitätskonstante 8,5 und zeigte keine Spur von Polarisation. Beträchtliche Polarisation zeigte ein Jenenser Zn-Na-Glas mit 67,6 SiO_2, 8,0 B_2O_3, Spuren Al_2O_3, 0,4 MnO + As_2O_3, 9,0 ZnO, 5,0 MgO, 10,0 Na_2O, dem SG. = 3,493 und dem spez. Widerstand $5965 \cdot 10^{10}$ bei 43° und $0{,}200 \cdot 10^{10}$ bei 140°. Die Dielektrizitätskonstante betrug bei 15° 7,54 (Andrew Gray und J. J. Dobbie, Ch. N. **77,** 143—145; Ch. C. **1898,** I, 979—980).

Elektrolytische Leitfähigkeit. Unter dem Einfluss eines elektrischen Stromes wird Glas bei ca. 200° merklich leitend (Roberts-Austen, Engin. [1895] **59,** 742) und lässt Metallionen von einer Amalgamanode aus zu einer reinen Hg-Kathode durchtreten, falls die Metalle der Anode geringeres Atomvol. als das Alkalimetall des Glases besitzen. Zunächst gehen natürlich die Metalle der Anode ins Glas und die des Glases in die Kathode, bis das Glas völlig von jenen durchsetzt ist. Edelmetalle vermögen zwar nicht aus der Anode durch das Glas zu gehen, doch dringen sie oberflächlich ein und geben zu schönen Erscheinungen Anlass. Ob dies jedoch durch den Strom oder lediglich mechanisch bei den angewandten ziemlich hohen T. erfolgt, ist noch unentschieden (Z. anorg. Ch. **12,** 466).

Der thermische Widerstandskoëffizient, d. h. der Ausdruck für die Kraft, mit der Gläser plötzlichen Abkühlungen Widerstand leisten, ist abhängig:

1. vom Elastizitätskoëffizienten,
2. von der Zugfestigkeit,
3. von dem thermischen Ausdehnungskoëffizienten,
4. von der thermischen Leitfähigkeit,
5. von der spezifischen Wärme,
6. von dem spezifischen Gewicht.

Gläser vertragen eine plötzliche Erwärmung besser als eine plötzliche Abkühlung: ein Glaswürfel von Zimmer-T. vertrug eine plötzliche T.-Steigerung von 465°, zersprang jedoch bei einer plötzlichen Abkühlung von 52,8° (A. Winkelmann und O. Schott, P. A. [2] **51,** 730—746; Ch. C. **1894,** I, 881).

Durchleuchtung einiger Glassorten. Man kann hierbei erkennen, dass die Gläser Lösungen verschiedener Art sind, kolloidale

und nicht kolloidale. Die Metalle, Gold (Rubinglas), Ag und Cu, liefern Typen kolloidaler Lsgn. in den mit ihnen gefärbten Gläsern. Mit chromogenen Silikaten gefärbte Gläser sind optisch scheinbar leer unter denselben Bedingungen, unter denen die vorhergehenden erleuchtet werden. Gläser, welche gleichzeitig Ferro- und Manganosilikat enthalten, zeigen eine eigene Fluorescenz (W. Spring, Rec. trav. ch. Pays-Bas **19,** 339—349; Ch. C. **1901,** I, 770).

Radiumchlorid schwärzte das Glas, in dem es sich befand; es scheint dies eine durch das Radium bewirkte endotherme Reaktion zu sein, die Reduktion des Bleies. In der Nähe der geschwärzten Stelle wurde Violettfärbung beobachtet, die auf einer Bildung eines höheren Manganoxyds, also einer exothermen Reaktion, zu beruhen scheint. Es ist möglich, dass die Reduktion des Bleies und die Superoxydbildung des Mangans in einer Reaktion erfolgten, so dass also die Radiumstrahlen diese Sauerstoffwanderung bewirkten (Berthelot, C. r. **133,** 659 bis 664; Ch. C. **1901,** II, 1197; siehe auch Becquerel, C. r. **133,** 709 bis 712; Ch. C. **1901,** II, 1294—1295).

Gefärbte Gläser.

Glas kann direkt gefärbt und mit Zeichnungen versehen werden, indem man Metalle oder färbende Oxyde in das Glas eindringen lässt durch Verfahren, die der Zementation analog sind. Ein Ag-Salz bewirkt auf Glas beim Erh. auf 500—550° nach dem Abkühlen und Abwaschen des überschüssigen Salzes je nach der Zusammensetzung des Glases eine gelbe bis orangerothe Farbe; gewöhnliches Glas wird hellgelb gefärbt, Glas aus 100 Sand, 40 CaO, 30 NaCl, 34 Na_2SO_4, 5 Na_2CO_3, 0,5 As_2O_3, 3 Al_2O_3 und 1,5 C wird durch ein Gemenge von 10 g Ag_2S mit 100 g Ocker orangeroth. Die Menge des Ag-Salzes kann sehr klein sein, die entstehende Färbung ist bei gleicher Erhitzungsdauer der angewandten Menge des Ag-Salzes proportional. Die Färbung ist um so tiefer, je länger erh. wird. — Solche Gläser zeigen Dichroismus: im durchscheinenden Licht sind sie gelb, im reflektirten zeigen sie gelbgrüne bis blauviolette Fluorescenz. Sicher wird der Dichroismus erzeugt, wenn die Ag-Komposition mit einigen Körnchen Cu-Pulver vermischt wird, welches aus dem Sulfat mit Zn gewonnen wird. Ein photographisches Cliché lässt, wenn es auf eine durch Cu_2O rothgefärbte Glasplatte angebracht und die Platte erh. wird, sein Bild zurück. Im durchfallenden Licht ist dieses Bild, da die gelbe Farbe durch die rothe verdeckt wird, unsichtbar, im reflektirten Licht ist das dichroitische Bild schön sichtbar. Alle Gläser, mit Ausnahme der durch Mn_2O_3 rosa gefärbten Gläser, werden durchdrungen. — Aehnliche Resultate, wie mit Ag, werden auch mit Au, Cu und Fe erhalten (Léon Lémal). Dass Ag bei 450° in Glas eindringt, beobachteten 1896 schon Armand Gautier und Hélier (C. r. **124,** 1097—1099; Ch. C. **1897,** II, 72—73).

Die Glas- und Thonfärbungen basischer Farbstoffe sind keine kieselsauren Salze der Farbbasen (G. v. Georgievics, Ch. Z. **19,** 426; Ch. C. **1895,** I, 816).

L. Lémal (C. r. **124,** 1097; Z. anorg. Ch. **15,** 461) führt Ag, Cu, Au und Fe durch Erh. von weissem Glase auf 500° mit diesen

Metallen oder deren Oxyden in das Glas ein. Die Wirkung ist um so tiefer, je längere Zeit erh. wurde.

Nach Gustav Rauter (Z. angew. Ch. **1901,** 753—754; Ch. C. **1901,** II, 605—606) enthält gewöhnliches käufliches Kupferoxyd fast stets Kupferoxydul, selbst reines Kupferoxyd liefere keine reine Oxydfarbe, wenn man nicht oxydirende Stoffe zusetzt und reduzirende Gase fernhält. Selbst wenn man einen Theil des Alkalis als Salpeter einbringt, ist z. B. bei direkter Steinkohlenfeuerung und Schmelzen in offenen Häfen eine gute Färbung nicht zu erzielen.

Kupfergläser. Mit geeigneten Cu-Präparaten lassen sich erhalten

1. das karminrothe Rubinglas,
2. das undurchsichtige, hochrothe Hämatinon und
3. der mit metallglänzenden Flittern durchsetzte Aventurin.

Die Ursache der verschiedenen Färbungen ist nicht bekannt. — Nach Paul Zulkowski (Ch. Ind. **20,** 134—139; Ch. C. **1897,** I, 892—893) enthielt die Grundmasse eines Kupferrubins: 10 SiO_2, 0,45 Pb, 0,9 K_2O, 0,4 Na_2O; für Aventurin: 10 SiO_2, 0,13 Pb, 1,67 CaO, 0,44 K_2O, 0,15 Na_2O; für Porpora: 10 SiO_2, 2,96 PbO, 1,3 CaO, 0,46 K_2O, 0,17 Na_2O. SG. bei 15^0 betrug beim Kupferrubin 2,77, beim Aventurin 2,59, beim Porpora 3,94. Die Färbung scheint beim Porpora durch gelöstes, beim Rubinglas durch ausgeschiedenes Cu_2O hervorgerufen zu werden. Metallisches Cu war in dem Aventurin nicht vorhanden, auch nicht im Kupferrubinglas nachweisbar. Es ist denkbar, dass Cu_2O und Cu unter Mitwirkung des gebundenen O der Schmelzmaterialien anfänglich von irgend einer Verbindung der Schmelze chemisch gebunden werden und das gelöste Cu_2O sich bei längerem Erh., analog der Entglasung, unter Bildung krystallin. Einschlüsse wieder ausscheidet. Es ist nicht unmöglich, dass die Verhältnisse beim Au ähnlich sind.

Glasfärbungen durch Fe und Mn. FeO färbt den Glasfluss blaugrün, Fe_2O_3 gelbgrün. — Kleine Mengen Mn färben gar nicht, 0,1 bis 0,3 Thle. Mn auf 100 Thle. Glas färben als Oxydul blassgrünlich, 0,4—1,0 gelblich mit grauem Untergrund, 1,5—5,0 bernsteingelb bis bräunlichgoldgelb. Noch bei 11 Thln. Mn ist das Glas durchsichtig klar braun, wenn nur MnO vorhanden ist. Behandelt man einen grosse Mengen Mn enthaltenden Glasfluss mit einem Holzscheit, so schlägt die Farbe in kräftig grün um. 0,7 Thle. Mn als Oxyd färben das Glas rothviolett, 3 Thle. tiefviolett, fast undurchsichtig. — Ein durch 0,234 Thle. FeO schwach grünlich gefärbtes Glas wurde durch 0,05 Mn als MnO fast vollkommen entfärbt (Chr. Dralle, Ch. Z. **24,** 1132—1136; Ch. C. **1901,** I, 280).

Weissfärben von Glas. Geglühte, künstlich hergestellte Titansäure wird den fertig geschmolzenen Gläsern und Emaillen vor dem Ein- bezw. Aufbrennen zugesetzt (Wuppermann & Co., D.R.P. Kl. 48c, Nr. 115016; Ch. C. **1901,** I, 156).

Marmorirtes Glas. Zur Herstellung marmorirter Glaswaaren wird die Grundmasse (Milchglas) in der einen Hälfte eines durch eine vielfach durchlöcherte Scheidewand getheilten Glashafens und das von der

Grundmasse verschieden gefärbte Glas in der anderen Hälfte geschmolzen und dann, wie bei dem gewöhnlichen Glase, aus der die Grundmasse enthaltenden Hafenhälfte gearbeitet, wobei das Milchglas das gewöhnliche Glas nach sich zieht (Hausmann und Röder, P. **20,** 379; D.R.P. 102319; Ch. C. **1899,** II, 160).

Opake Glasflüsse. Dem Glasgemenge werden 5—25 % Fluoride bezw. Silikofluoride des Sn oder Ce zugesetzt (Rickmann und Rappe, P. **19,** 781; D.R.P. 99165; Ch. C. **1899,** I, 79).

Lasiren der Gläser. Das Glas wird in eine Ag_2O-haltige Schmelze von leicht schmelzbaren Phosphaten getaucht. Gelbfärbung tritt nur bei Gläsern ein, welche reduzirbare Substanzen, im Wesentlichen FeO, metallisches Pb oder As_2O_3 enthalten. Ag wird nicht oder nur schwer, Ag_2O dagegen leicht vom Glas aufgenommen. Ag_2O wird also vom Glas gelöst, im Glase reduzirt, so dass metallisches Ag die Gelbfärbung bewirkt (D. **306,** 91—95; Ch. C. **1897,** II, 1118).

Lüsterfarben erhält man in Purpur-, Hoch- oder Rosenroth durch Vermischen von Goldschwefelharzlsgn. mit Lsgn. organischer Siliciumverbindungen. Auf 1 Gewichtstheil metallischen Au kommen 0,7 bis 5 Gewichtstheile SiO_2 (Zsigmondy, P. **21,** 454; D.R.P. 108681; Ch. C. **1900,** I, 1144).

Haltbare Metalllüster auf Glas erhält man nach Alefeld (P. **18,** 881; D.R.P. 94862; Ch. C. **1898,** I, 486) durch Versetzen der käuflichen Metalloxydlüster vor dem Auftragen mit Chloriden des P oder mit Chloriden, Nitraten, Acetaten des Mo, Ti, W, V, in ätherischen Oelen gelöst. Die so bei verhältnissmässig niedriger T. aufgebrannten Lüster sollen so in ges. Phosphate, Titanate, Wolframate und Vanadate von grosser Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Atmosphärilien übergeführt werden.

Silberhaltige Lüster auf Glas erzeugt R. Zsigmondy (D. **306,** 68—72; Ch. C. **1897,** II, 1118) durch Verschmelzen von Bleiborat (PbB_4O_7), Kadmiumborat und Wismuthborat mit $AgNO_3$ (ca. 3—6 %) und Reduktion mit Alk.-Dampf. Borate des Ba, Ca, Ce und Zn eigneten sich nicht. Von den reinen Silikaten nehmen nur Kalibleigläser, z. B. $K_2O . PbO . 6 SiO_2$, zur Lüstererzeugung ausreichende Mengen von Ag auf, die Erscheinung ist aber nicht so glänzend wie bei den Boraten. Verwendbare Gläser erhält man beim Zusammenschmelzen von Natriumbleiborat mit Kaliumbleisilikat unter Zusatz von ca. 1,2 % $AgNO_3$, auch Schmelzgläser und gefärbte Gläser mit prachtvollem Au- und Ag-Glanz lassen sich gewinnen. Zu hohes Erh. bedingt Zerfall des Ag-Silikates bezw. -Borates, das Glas wird grau und opak. Die Gläser dürfen weder zu streng- noch zu leichtflüssig sein, weil sonst die feinen Ag-Theilchen sich zu grösseren Aggregaten zusammenballen könnten und statt des Spiegels eine Trübung zu Stande kommt.

Anwendung gefärbter Gläser.

Gefärbte Gläser zum Schutz für Arzneimittel müssen dunkel in der Farbe sein. Alterthümliche, dunkelolivengrüne, billige Bouteillengläser wirken beinahe ebenso lichtschützend wie die theuren reindunkelgrünen.

Dunkelrothe Gläser sind die besten, wenn auch theuersten. Lichtbraune, lichtgrüne und bläulichgrüne Gläser leisten nur wenig Schutz gegen das Tageslicht (H. J. Möller, Ber. d. Deutschen pharm. Ges. **10**, 234—264; Ch. C. **1900**, II, 1286—1287). Für Apothekengläser sollten schwarze, rothe, orangefarbene und dunkelgelblichbraune Gläser bevorzugt werden (H. J. Möller, Ber. d. Deutschen pharm. Ges. **10**, 171—210; Ch. C. **1900**, II, 589).

Glasversilberung.

Versilbern und Vergolden von Glas. Die in getrennten Gefässen befindlichen Lsgn. von Metall und Reduktionsmittel werden auf die zu überziehenden Gegenstände mittelst Druckluft aufgespritzt (The Improved Electric Glow Lamp Co. Ltd., P. **20**, 906; D.R.P. 105517; Ch. C. **1900**, I, 156).

Glasversilberung. 1 g $AgNO_3$ wird in 20 ccm H_2O gelöst, so viel konz. NH_3 hinzugefügt, bis der entstandene Niederschlag sich eben wieder löst, für 1 g $AgNO_3$ 1 g KOH in wässeriger Lsg. zugegeben, der Niederschlag nicht vollständig in konz. NH_3 gelöst und filtrirt. Zum Filtrat gibt man $AgNO_3$-Lsg., bis die Lsg. die Farbe von dünnem Thee annimmt, verd. mit H_2O, so dass auf 100 ccm H_2O etwa 1,4 g $AgNO_3$ kommen, und vermischt sie mit einer Lsg., die halb so viel Glukose enthält, als die $AgNO_3$-Lsg. Ag (J. T. Wood, Ch. Soc. Ind. **15**, 19; Ch. C. **1896**, I, 690).

Glasspiegel.

Glasspiegel der Alten. Berthelot (C. r. **125**, 473—479; Ch. C. **1897**, II, 988) fand als Belag auf Spiegeln aus dem 3. und 4. Jahrhundert n. Chr., die in der Gegend von Reims gefunden wurden, wesentlich Pb, das zum grossen Theil oxydirt war, jedoch weder Au, Ag, Cu, Sn, Sb, Hg noch irgend eine zur Leimung dienende organische Substanz. Der Form des Spiegels nach scheint derselbe aus einer hohlgeblasenen Kugel abgeschnitten zu sein. Das Pb hatte das Glas angegriffen, dasselbe war nach dem Behandeln mit HNO_3 matt. Diese weisse Masse des Belages bestand aus Bleikarbonat, Bleiglätte und $CaCO_3$. Die Spiegel scheinen also, ähnlich wie im 13. Jahrhundert, durch Auftragen von geschmolzenem Pb auf die hohle erwärmte Seite des Glases dargestellt worden zu sein. — Gold- und Silberglanz alter Gläser war nicht durch Au oder Ag erzeugt, sondern durch Abspaltung dünner Blättchen. Nach Einwirkung einer Säure erschien das freigelegte Glas eines opaken, porzellanartigen Stückes vom Rande einer Vase durchsichtig.

Glasvergoldung.

Glasvergoldung. 4/5 Vol. einer Goldlsg. (6—7 g Goldchlorid in 1 L. H_2O) werden mit 1/5 Aetznatronlsg. (50 g in 1 L.) gemischt, auf 1 L. der Mischung setzt man, je nach Wunsch, 1. 3 ccm konz. Glycerin (energischste Reduktion), 2. 5 ccm 90 %igen Alk. mit gleichen Theilen

Glykoselsg. (40%ige Glykose). Man erhält so einen röthlichen Ton. 3. 30 ccm einer Mischung von gleichen Theilen 90%igen Alk. und Zuckerlsg. (12 g weisser Zucker in 100 g dest. H_2O, 2 g HNO_3 (SG. = 1,34), 1/4 Std. gekocht). 4. 40 ccm Butyl-, Propyl- oder Amylalk. Vergoldung zeigt einen besonderen Glanz. — Die Vergoldung findet von unten nach oben statt. (Techniker; Bayr. Ind.-Gew.-Blatt **26,** 587; Ch. C. **1894,** II, 905).

Glasätzen.

Glasätzflüssigkeit. Lsg. I: 36 g Fluornatrium in 1/2 L. dest. H_2O, hierzu 7 g Kaliumsulfat. Lsg. II: 14 g Chlorzink in 1/2 L. dest. H_2O und 65 g konz. HCl. Zum Gebrauch mischt man gleiche Theile der Lsgn., welche in gewöhnlichen Glasflaschen aufbewahrt werden können, und setzt, um die Schriftzüge sehen zu können, einige Tropfen chinesischer Tusche zu. Die Mischung geschieht am besten in einem ausgehöhlten Paraffinwürfel (Centralztg. f. Optik u. Mech. **15,** 57; Z. phys.-chem. Unterr. **7,** 304; Ch. C. **1894,** II, 641).

Nass.

Mörtel.

Darstellung von Mörtel aus Kalk und einem lösl. Silikat. Das lösl. Silikat, z. B. Wasserglas, wird mittelst eines Salzes eines in der Reihe der elektronegativen bis elektropositiven Metalle vor dem Ca stehenden Metalls, z. B. $FeSO_4$, zersetzt und die SiO_2 an deren Metall gebunden, z. B. kieselsaures Eisen, worauf sie letzterem in der erhaltenen Mischung durch zersetzten pulverförmigen gebrannten CaO unter Bildung von Kalksilikat wieder entzogen wird. Die Masse erstarrt steinhart. Wird an Stelle von gebranntem CaO gelöschter genommen, so bindet die Masse erst nach einiger Zeit ab. In beiden Fällen erhält der CaO wasserhärtende Eigenschaften. Der Masse können, wie üblich, Sand, Asche oder dergl. als Füllmaterial zugesetzt werden (Max Lorenz, D.R.P. Kl. 80b, Nr. 120471; Ch. C. **1901,** I, 1132).

Erhärtung des Mörtels. Nach 50tägigem Liegen an der Luft hatten Steine aus Mörtel, welcher 3 Tage vor dem Formen hergestellt wurde, eine Zugfestigkeit von 34,6 Pfund auf den Quadratzoll; wenn der Mörtel 7 Tage gelegen hatte eine solche von 39,3 Pfund (Mason, Am. Soc. **16,** 733—735; Ch. C. **1894,** II, 1067). — Die Erhärtung ist zunächst durch mechanisches Austrocknen bedingt, dann durch Aufnahme von CO_2 aus der Luft. — Die Ursache des „Treibens“ ist fast ausschliesslich auf die Gegenwart von freiem CaO zurückzuführen (R. Zsigmondy und Le Chatelier, Ann. des mines **1892;** Thonind.-Ztg. **1892,** 1032; Ch. C. **1894,** II, 1063). Die mit dem Alter bis zu einer gewissen Grenze stetig zunehmende Erhärtung des Mörtels beruht nicht auf einer allmählich erfolgenden Silikatbildung zwischen dem Aetzkalk und den eingebetteten Quarzsandkörnern. Die in den Luftmörteln enthaltene lösl. SiO_2 stammt grösstentheils von dem zur Mörtelbereitung verwendeten Sand, der nie reiner Quarzsand ist, sondern eine ganze Reihe mehr oder weniger leicht verwitterbarer Geschiebereste enthält. Die vortheilhafte Wirkung feldspathhaltigen Sandes bedingen die Verwitterungsprodukte dieses Minerals. Manche Mörtel enthalten mehr CO_2, als dem CaO und MgO entspricht, wahrscheinlich als Dikarbonate (Ed. Donath, Z. angew. Ch. **1895,** 14—19; Ch. C. **1895,** I, 255—256).

Mörtelsand ist chemisch auf seine Angreifbarkeit durch CaO durch Bestimmung der lösl. SiO_2 und in dem zu verwendenden CaO je vor

und längere Zeit nach der Mörtelbereitung zu prüfen, gleichzeitig ist die Menge der silikatischen Bestandtheile im Sande durch aufeinanderfolgende Behandlung mit HCl und Na_2CO_3-Lsg. zu ermitteln (Ed. Donath, Thonind.-Ztg. **97,** 800; Ch. C. **1897,** II, 389 und 433; Thonind.-Ztg. **1900;** Ch. C. **1900,** I, 632).

Prüfung alter Mörtel. Der Höchstgehalt an Silikaten betrug 26,25 %. Als hydraulische Zuschläge verwendete man in Deutschland Trass, in Italien Puzzolane. Ein Theil der Mörtel aus der Römerzeit und dem Mittelalter zeigte sehr hohen Gehalt an hydraulisch wirkenden Stoffen, andere weniger, als heute beim Trassmörtel üblich ist (1 Vol. Trass, 1 Vol. Kalkpulver, 6 Vol. Sand und Kies, P. Wagner und Huf, Thonind.-Ztg. **21,** 971—973; Ch. C. **1897,** II, 919—920).

Weisskalk wird wasserhärtend gemacht, wenn man gebrannten Stückkalk mit einer zum Hydratisiren nicht genügenden Menge Wasser in geschlossenen Gefässen zusammenbringt. Beim Löschen entsteht so viel Wärme, dass ein Theil des Wassers verdampft wird; der Dampf dringt bis in das Innere der porösen Stücke von gebranntem Kalk und wird von den inneren Theilen aufgenommen. Das entstandene feinkörnige Erzeugniss muss vor seiner Verwendung gemahlen werden (E. Cramer, Berlin, D.R.P. Kl. 80b, Nr. 126525; Ch. C. **1901,** II, 1192).

Nass.

Zement.

Herstellung. Das feuchte Rohgemenge wird mit einer geringen Menge gebrannten Kalkes versetzt, wodurch während der Zerkleinerung das H_2O der Rohmaterialien gebunden wird (Kjeldsen, Patent Kl. 80b, Nr. 121896; Ch. C. **1901,** II, 156).

Rückstände des Chanceprozesses oder der Ammoniaksodafabrikation werden mit H_2O zur Entfernung der lösl. Salze behandelt, die Menge der in dem Schlamm noch enthaltenen schädlichen Stoffe ($CaCl_2$, $CaSO_4$, NaCl, Na_2SO_4, FeS und S) soll durch Vermischung mit Kalk auf 3—3½ % herabgesetzt werden (Rigby, Neil und Carr, Engl. Pat. 19705; Ch. Soc. Ind. **13,** 948; Ch. C. **1895,** I, 190).

Durch Schlämmen werden aus Ba- und Zn-haltigen Cu-Schlacken Baryumeisensulfid und kieselsaures Zinkoxyd als schwerer Rückstand abgetrennt. Die abgeschlämmten, leichteren Schlackenbestandtheile enthalten Kalk und Thonerde, an SiO_2 und CO_2 gebunden, mit wechselnden Mengen Eisen- und Mangansulfiden. Abgepresst und feucht mit 8—10% Aetzkalk oder 16—20% fein gemahlenem kohlensaurem Kalk gemischt, werden die Schlacken in bekannter Weise auf Zement verarbeitet (Brünjes, D.R.P. Kl. 80b, Nr. 120472; Ch. C. **1901,** I, 1132).

Herstellung von **Portlandzement.** Thonhaltige Mineralien und CaO werden im natürlichen Zustand gemischt, durch Erh. des Gemisches auf helle Rothglut eine Lockerung des Gefüges bewirkt, wodurch die Zerkleinerung wesentlich gefördert und eine Ersparniss an Zeit und Arbeit herbeigeführt wird (Dame, P. **21,** 819; D.R.P. 110824; Ch. C. **1900,** II, 507).

Herstellung von Zement und Zementmörtel aus den Rückständen von der Aluminiumsulfatdarstellung. Der Rückstand wird gut ausgewaschen, bei gelinder Wärme bis zu einem Wassergehalt von ca. 25% getrocknet und mit ungelöschtem gebrannten CaO vermischt und vermahlen. Es entsteht ein vollkommen trockenes, lockeres Pulver, da der gebrannte CaO die in dem Rückstand noch enthaltene Feuchtigkeit aufnimmt (H. Hinze, P. **18,** 425; D.R.P. 92542; Ch. C. **1897,** II, 608).

Zementartiges Bindemittel. Die gebräuchlichen Rohmaterialien des Zementes werden einzeln mit schwer zersetzlichen Kohlenwasser-

stoffen oder dergl. Verbindungen unter Luftabschluss gebrannt, im zerkleinerten Zustand im erforderlichen Verhältniss gemischt und nochmals unter Zusatz von Kohlenwasserstoffen bei Luftabschluss geglüht. Soll wesentlich widerstandsfähiger als Portlandzement gegen atmosphärische CO_2 und Feuchtigkeit sein und in frisch abgebundenem Zustande ohne besondere Vorbereitung Oelfarbe und andere ähnliche Anstriche dauerhaft annehmen (W. Borgolte, P. **20,** 955; D.R.P. 105522; Ch. C. **1900,** I, 446).

Magnesiazement (Sorelzement). Die Rohprodukte, HCl, Chlormagnesiumlsg. und auch das hierbei als Zusatz dienende Superphosphat werden entweder vor ihrer Verwendung zur Sorelzementfabrikation (Mischen mit Magnesiumoxyd) durch Vermischung mit Barythydrat oder Witherit von den in ihnen vorkommenden schädlichen schwefelsauren Verbindungen befreit oder letztere werden während der Sorelzementfabrikation durch Beigabe der genannten Körper gebunden (L. Preussner, Schöneberg bei Berlin, D.R.P. Kl. 80b, Nr. 126178; Ch. C. **1901,** II, 1244).

Lsgn. von $MgCl_2$ und Wasserglas werden innig gemischt, die ganze Masse nach erfolgter chemischer Umsetzung zur Trockne gedampft, mit Magnesit, mit oder ohne Zusatz der gebräuchlichen Füllstoffe, zu einem staubtrockenen Zementpulver vermengt. Kann beliebig lange, ohne feucht zu werden, aufbewahrt werden, erlangt nach dem Anmachen mit H_2O eine überaus grosse Festigkeit und Härte (J. Steiger, P. **20,** 977; D.R.P. 105523; Ch. C. **1900,** I, 446).

Zusammensetzung. Nach S. B. Newberry und W. B. Newberry (Ch. Soc. Ind. [1897] **16,** 887—894; Z. anorg. Ch. **20,** 155 bis 156) sind die hauptsächlichsten Bestandtheile des Portlandzementes Tricalciumphosphat und Dicalciumaluminat, für jeden gegebenen Thon lässt sich also die Maximalmenge des anzuwendenden CaO berechnen. Eisenoxyd kann ebenso wirken wie Al_2O_3, doch braucht die im Thon enthaltene Fe-Menge in der Praxis nicht in Rechnung gezogen zu werden. Alkalien spielen für die Zementbildung keine Rolle, sie wirken höchstens schädlich. MgO ist in keiner Weise fähig, den CaO im Zement zu ersetzen. — Nach Le Chatelier besteht Zement in seiner günstigsten Zusammensetzung aus einem Gemisch von Molekülen $3CaO . SiO_2$ und $3CaO . Al_2O_3$. Ein Silikat mit 3 Mol. CaO ist sehr beständig, erhärtet gut, ein Silikat mit 3½ Mol. CaO ist nicht volumbeständig. Ein Kalkaluminat mit 2 Mol. ist volumbeständig, erhärtet gut, ein solches mit 2½ Mol. CaO ist nicht volumbeständig. Die besten Zemente haben also die Zusammensetzung:

$$x(3CaO . SiO_2) + y(2CaO . Al_2O_3),$$

wenn der Thonerdegehalt zwischen 2 und 12 % variirt. Man erhält den CaO-Gehalt in Prozenten in einem Zement der günstigsten Zusammensetzung, wenn man zu dem 2,8fachen des Prozentgehaltes an SiO_2 das 1,1fache des Gehaltes an Thonerde addirt. Der Thonzusatz ist so zu berechnen, als wenn MgO gar nicht vorhanden wäre (l. c.; Ch. C. **1898,** I, 281—282).

Eigenschaften. R. Zsigmondy (D. **294,** 163—167; Ch. C. **1895,** I, 182). Magnesia hat eine um so geringere Treibwirkung, je

mehr sie hydratisirt ist, je weniger ihr SG. von vornherein beträgt, so dass ihr die Möglichkeit weiterer Wasseraufnahme genommen ist. — Abgelöschter Kalk vermag den Zement nicht in einen Kalktreiber zu verwandeln. Die nachtheilige Wirkung der Magnesia kann nicht darin gesucht werden, dass dieselbe Kalk frei macht. — Die Zerstörungsursache der Magnesiazemente beruht nicht auf dem Gehalt an Magnesia, sondern ist vielmehr auf die gesammte chemische Zusammensetzung zurückzuführen (F. Kawalewski, Thonind.-Ztg. **1893**, 451, 576; Ch. C. **1895**, I, 182). — Salzlösungen (Meerwasser) beschleunigen anfangs die Erhärtung, die Festigkeit bleibt jedoch hinter den mit Süsswasser angemachten Zementproben zurück (M. J. Powers, Eng. News, **1891**, 481; Ch. C. **1895**, I, 182). — Probekörper erhärten am besten in H_2O, dann folgt Erdöl, Vulkanöl, Rüböl, in dem die Probekörper theilweise zerstört wurden (Schumann, Ch. C. **1895**, I, 182). — Zement, mit angefeuchtetem Sand gemischt und nach 10 Min. mit dem Rest H_2O angemacht, bindet langsamer ab, als wenn die ganze Wassermenge auf einmal zugesetzt wird. Das Verhältniss von Zug : Druck = 1 : 8 bis 1 : 9 geht bei manchen Handelssorten bis auf 1 : 6,6 herunter. Die Schwindung nimmt gradatim mit dem Sandzusatz ab. Nach einjähriger abwechselnder Beanspruchung verschiedener Probekörper durch Luft und Wasser war stets Schwindung eingetreten (Tomei, Thonind.-Ztg. **1893**, 893; Ch. C. **1895**, I, 182). — Braunschweiger Zement, unter Mitbenutzung von granulirter Schlacke hergestellt, wird nach wenigen Minuten Bindezeit von H_2O nicht mehr mechanisch aufgelöst. Aus 1 Volumtheil Braunschweiger Zement, 4 Thln. Kies und 5 Thln. Kieselbrocken lässt sich selbst bei einer T. bis zu 4^0 Kälte ein haltbarer Beton herstellen, dessen Bruchfestigkeit bei mittelgutem Ziegelmaterial etwa 15 kg beträgt (H. Möller, Ch. C. **1895**, I, 182—183).

Die qualitative Konstitution aller hydraulischen Zemente ist nach der Erhärtung die gleiche: sie bestehen aus einer Mischung von CaO_2H_2, hydrirtem Calciumsilikat und -aluminat neben kleinen Quantitäten von inneren Schlacken. Das Calciumsilikat entspricht der Formel $2(SiO_2 . 2CaO)H_2O$. In kieselreichen Zementen muss man neben diesem Orthosilikat auch eine kleine Menge von Metasilikat annehmen, dieses hydratisirt sich nicht, reagirt aber mit den Aluminaten unter Bildung komplexer Calciumaluminiumsilikate, wodurch die Widerstandsfähigkeit gegen Meerwasser zu erklären ist. Vor der Erhärtung kann man zwei Gruppen unterscheiden:

1. Kompakte, nicht krystallin. Zemente, aus CaO (der auch fehlen kann), Calciumorthosilikat und Calciumaluminat bestehend. Hierher gehören die hydraulischen Kalke und die rasch erhärtenden Zemente.

2. Krystallin. Zemente, aus einer krystallin. Kombination oder Association von $SiO_2 . 2CaO$ mit CaO und Calciumaluminat bestehend. Hierher gehören die Portland- und die kieselreichen Zemente. — Der Chemismus der Erhärtung besteht hauptsächlich in der Hydration des Calciumorthosilikates zu $2(SiO_2 . 2CaO)H_2O$, welche von einer sekundären Hydration des Calciumaluminates begleitet sein kann. Diese zwei Reaktionen finden bei den verschiedenen Zementen mit verschiedenen Modalitäten statt (O. Rebuffat, G. **28** [b] 209; Z. anorg. Ch. **20**, 279).

Zemente mit 2 % H_2SO_4 können noch sehr brauchbar sein. — Die Festigkeit nach 7—28 Tagen ist von nur geringer Bedeutung, als ausschlaggebend wird immer die Maximalschlussfestigkeit anzusehen sein (E. Ackermann, Ch. Z. **22,** 403—404; Ch. C. **1898,** II, 70).

Eine vollkommene Schmelzung der Portlandzementmasse ist nach Michaelis (Thonind.-Ztg. **1892,** 403; **1893,** 1254; Ch. C. **1894,** 1064 bis 1065) der Güte des Zementes nicht nachtheilig, ein mit oxydirender Flamme geschmolzener Zement besitzt ganz vorzügliche Eigenschaften. Geschmolzener Zement mit dem Verhältniss 1 Silikat : 2,4 CaO verhält sich wie allerbester gesinterter Portlandzement, gesinterter Zement derselben Zusammensetzung gibt schon zu Volumänderung Veranlassung. — Nach Hewitt (Thonind.-Ztg. **1893,** 211; Ch. C. **1894,** II, 1065) ist der todtgebrannte Zement eine allotrope Modifikation des normalen und entsteht durch Ueberhitzung. — Zement idealer Komposition kann nicht todtgebrannt werden. Das Todtbrennen erfolgt

a) infolge des Eindringens von nicht hineingehörigen Sauerstoffsäuren;

b) entweder durch Verdrängung der Thonerde aus der Verbindung mit Kalk durch SiO_2 oder infolge der Verdrängung der SiO_2 ihrerseits bei noch höherer T. durch das allmähliche Anwachsen der sauren Eigenschaften der Thonerde und des Fe_2O_3 und die daraus folgende Bildung von Dicalciumsilikat (Thonind.-Ztg. **1893,** 211; Ch. C. **1894,** II, 1065). — Hauenschild (Thonind.-Ztg. **1893,** 292; Ch. C. **1894,** II, 1065) empfiehlt gegen das Todtbrennen das Aufstreuen von Kalkstaub auf die geformte Rohmasse. — A. G. Höglom fand in basaltartig zusammengeschmolzenem Zement Krystalle von Melilith in einer glasigen Grundsubstanz (D. **294,** 114—119; Ch. C. **1894,** II, 1065). Beim Besprengen zerrieselnder Portlandzementklinker besteht die Wirkung nicht in einer Hydratbildung, sondern in einer plötzlichen Erniedrigung der T. Der Zerfall der Verbindung $2CaO . SiO_2$ ist durch eine Art der Ueberhitzung zu erklären (Erdmenger, Thonind.-Ztg. **1893,** 1279, 1342; Ch. C. **1894,** II, 1064). — Fertiger Portlandzement ist ein Gemisch verschiedener Silikate und vielleicht Aluminate, welche mit einander verschmolzen, versintert oder in einander gelöst sind (Erdmenger l. c.). — Das Verhältniss $\frac{SiO_2}{Al_2O_3 + Fe_2O_3}$ ist von wesentlichem Einfluss auf das Anziehen des Zementes (H. Geyer, Thonind.-Ztg. **1894,** 280; Ch. C. **1894,** II, 1064).

Abbinden des Zementes. Nach H. Borntraeger (Oesterr. Ch. Ztg. **4,** 81—83; Ch. C. **1901,** I, 708) beschleunigt ein Zusatz von 20 Thln. Wasserglas (SG. = 1,4) auf 100 Thle. Zement und 35 bis 100 Thle. H_2O das Abbinden, gestattet auch, solange die H_2O-Menge unter 100 % bleibt, das Giessen vorzüglich. Der Zement wird dadurch weicher, voluminöser, dem Gips ähnlich. — Bei Verwendung von über 100 % H_2O scheidet sich der Zement einerseits in eine gelatinöse, wahrscheinlich ein Thonerdehydrat enthaltende Masse, andererseits in eine ca. 170 % H_2O haltende Zementschicht, welche mit der Zeit erhärtet, später aber rissig wird.

Erhärten des Zementes. Beim Anrühren von hydraulischem Mörtel mit einer Zuckerlsg. (1/2 Pfd. Zucker auf 1 Gallone H_2O) erhöhte

sich die Zugfestigkeit von 63 auf 65,4 Pfd., wenn der Mörtel an der Luft erhärtet war, beim Erhärten unter H_2O trat keine Zunahme ein. Der in Südamerika übliche Zusatz von Ochsenblut beim Anrühren von hydraulischem Mörtel bewirkt eine Erhöhung der Zugfestigkeit von 63 auf 68,3 Pfd. beim Erhärten in H_2O, von 63 auf 69,8 Pfd. beim Erhärten an der Luft, wenn der Blutzusatz $^1/_3$ des Vol. des H_2O betrug (Wm. P. Mason, Am. Soc. **16,** 733—735; Ch. C. **1894,** II, 1067). — Gips erhärtet durch Wasseraufnahme und Kryst. der schwerer lösl. Verbindung $2CaSO_4 . H_2O$. — Von den Kalksilikaten kommt für den Zement nur $3CaO . SiO_2$ in Betracht. — $CaO . SiO_2$ und $2CaO . SiO_2$ kann man durch direktes Zusammenschmelzen erhalten. Das eigentliche Zementsilikat entsteht nur durch die Zersetzung des Chlorosilikats, $2CaO . CaCl_2 . SiO_2$, mit H_2O-Dampf bei 450°. — $2CaO . SiO_2$ wandelt sich beim Erstarren unter Zerfall in eine andere Modifikation um. — Die Kalkthonerdeverbindungen $CaO . Al_2O_3$, $3CaO . 2Al_2O_3$ und $3CaO . Al_2O_3$ erhärten fast ebenso schnell wie Gips, die Hydrate sind jedoch wenig beständig und zersetzen sich mit H_2O bei 100°. — Kalkferrate treiben beim Anmachen mit H_2O, löschen ab, erhärten nicht. — Von Doppelsilikaten und Silikoaluminaten können nur die stärker basischen im Zement vorkommen. Dünnschliffe aus Portlandzement zeigen doppeltbrechende, scheinbar reguläre Krystalle von $3CaO . SiO_2$, welche in eine braungelbe, stärker doppeltbrechende Masse eingebettet sind (Calciumferroaluminat?). — Abgebundener Zement zeigt hexagonale Blättchen von Calciumhydroxyd, Nadeln der Verbindung $CaO . SiO_2 . 2,5H_2O$. — Die Erhärtung des Zementes verläuft nach der Reaktion:

$$3CaO . SiO_2 + nH_2O = CaO . SiO_2 . 2,5H_2O + 2Ca(OH)_2.$$

Daneben scheint sich noch ein basisches Kalkaluminat, $4CaO . Al_2O_3 . 12H_2O$, zu bilden, das nur beim Ueberschuss an CaO bestehen kann und vielleicht einen Einfluss auf die Schnelligkeit des Abbindens ausübt. Für die obere Grenze des Kalkgehaltes stellt Le Chatelier die Formel $\frac{CaO . MgO}{SiO_2 + Al_2O_3} \leqq 3$ auf (R. Zsigmondy, Ch. C. **1894,** II, 1063—1064).

Im Meerwasser sind die Portlandzemente vom chemischen Standpunkt deshalb minderwerthig, weil sie eine bedeutende Menge von nach Sättigung strebendem CaO bei der hydraulischen Erhärtung enthalten. Im Meerwasser setzen sich vorzugsweise die Sulfate mit dem CaO um und veranlassen durch Gipsbildung eine Volumenvermehrung und Zersetzung des Zementes. Zunächst wird das freie CaO gelöst, später das mit Fe_2O_3 verbundene, während das Ca-Silikat sehr resistent ist. Zur Verhütung dieses Uebelstandes ist ein Zusatz von verbindungsfähiger SiO_2 in Form von Trass nöthig. Auch bei Süsswasserbauten empfehle sich ein Trasszusatz, obwohl es hier nicht zu einer vollständigen Lsg. des Zementes kommt. Bei Süsswasser kann eine vollständige Zersetzung des Zementverputzes nur durch den Einfluss der CO_2 zu Stande kommen, andernfalls müssten solche Zersetzungen schon öfter beobachtet worden sein (A. Stutzer, Z. angew. Ch. **1896,** 317 bis 318; Ch. C. **1896,** II, 268).

Erhärtungstheorie von K. Zulkowski (Ch. Ind. **11,** 69, 63; Z. anorg. Ch. **19,** 357). Die für die Zementfabrikation tauglichen

Hochofenschlacken sind hochbasische Metasilikate, deren leicht stattfindende Selbstzersetzung nur durch plötzliche Abkühlung (Granulirung) hintangehalten werden kann. Infolge ihrer anhydridartigen Konstitution haben sie das Bestreben, H_2O zu binden. Dies wird durch die Gegenwart von alkalischen Substanzen, z. B. alkalischen Erden oder Alkalien, unterstützt, ohne dass dieselben hierbei eine chemische Verbindung eingehen. Die Wasserverbindung der gepulverten hochbasischen Metallsilikate ist mit einer Formveränderung und Volumenvermehrung der Körnchen verknüpft, wodurch alle vorhandenen Hohlräume ausgefüllt werden und so eine kompakte Masse entsteht. Durch Darstellung verschiedener hochbasischer Silikate und die Prüfung ihrer hydraulischen Eigenschaften haben K. Zulkowski und H. Löster (Ch. Ind. **21,** 225) diese Theorie ergänzt. — Bei langsamer Abkühlung solcher Schlacken findet eine Zersetzung oder Entmischung, analog der Entglasung, statt, wodurch die Eigenschaft, als Hydraulit zu wirken, vernichtet wird. Portlandzement ist wie Schlackenzement ein Gemisch eines der granulirten Hochofenschlacke analogen Hydraulits mit so viel CaO, als beim Brennen unverbunden zurückbleibt. Der Unterschied zwischen beiden besteht nur darin, dass beim Schlackenzement der nothwendige CaO in Form von Kalkhydrat zugesetzt werden muss. Der CaO des Portlandzementes lässt sich durch kein chemisches Agens quantitativ entziehen und seine Gegenwart nur indirekt darthun (Ch. Ind. [1898] **21,** 69—79 und 96—101; Z. anorg. Ch. **20,** 150).

Sehr kalkreiche Hochofenschlacken zerfallen beim Abkühlen pulverförmig, geben aber, wenn rasch abgekühlt, einen Sand von hydraulischen Eigenschaften, weil wahrscheinlich das basische Kalksilikat bei sehr hoher T. in ein Metasilikat übergeht, dem die hydraulischen Eigenschaften zukommen, beim langsamen Abkühlen aber sich ganz oder theilweise in die Orthoverbindung zurückverwandelt, welcher Prozess durch rasche Abkühlung verhindert wird. Diese hochbasischen Schlacken erhärten für sich meist sehr langsam, in Gegenwart von Kalk oder Kalkwasser dagegen sehr rasch, ohne dabei CaO aufzunehmen; sie werden von K. Zulkowski (Ch. Ind. **24,** 290—296; Ch. C. **1901,** II, 63—64) in Parallele mit den Portlandzementen gestellt, die er also als hochbasische Silikatthonerdeschlacken auffasst. Die in diesen künstlichen Zementen enthaltene Thonerde tritt dem Kalk gegenüber als selbständige Säure auf und bildet für sich „Hydraulite", ebenso können auch die Borsäure und wahrscheinlich noch andere mehrbasische feuerbeständige Säuren Hydraulite bilden. K. Zulkowski stellte das Silikat $SiO_2 . 2CaO$ in einer hydraulischen und einer inaktiven Modifikation in Magnesittiegeln und Deville- resp. Seeger'schen Oefen dar. Das Dicalciummetasilikat, $SiO_2 . 2CaO = SiO{<}{}^{O\,.\,Ca}_{O\,.\,Ca}{>}O$, wird aus einer bis zum Weichwerden erh. Mischung von SiO_2 mit $2CaO$ durch rasches Abkühlen als stark hydraulische Masse gewonnen, deren Erhärtung Zulkowski auf einen durch die Volumvermehrung verursachten inneren Druck zurückführt, welcher die einzelnen Theile vereinige. Unter der Annahme, dass die Wasseraufnahme des Metasilikates nach der Gleichung:

$$SiO{<}{}^{O\,.\,Ca}_{O\,.\,Ca}{>}O + H_2O = SiO{<}{}^{O}_{O}{>}Ca + CaO_2H_2$$

erfolgt, lässt sich der Hydraulitgehalt H eines basischen Kalksilikates mit dem Wassergehalt W berechnen nach der Formel

$$H = \frac{100\ W}{9{,}45}.$$

Die Wasseraufnahme der zerrieselten geglühten Masse, die im Verhältniss $SiO_2 : 2CaO$ erh. wurde, erreichte 4,8 %, was dem Hydrat $2(SiO_2 . 2CaO) . H_2O$ entspricht, dessen Bestehen K. Zulkowski (Ch. Ind. **24,** 317—321, 345—348; Ch. C. **1901,** II, 242—243) aber bezweifelt. Durch Zusatz von 3,47 % Borsäureanhydrid wurde die Masse schmelzbar und ein Theil des Dicalciumsilikates in Monocalciumsilikat (23 %) übergeführt. Die Schmelze nimmt 1 Mol. H_2O auf. — Das vermeintliche Trisilikat existirt im Portlandzement nicht, sondern es ist nur eine Mischung aus $SiO_2 + 3CaO$ vorhanden. Zulkowski stellte dann noch mehrere Hydraulite, z. B. Kalkbaryummetasilikat, $SiO_2 . CaO . BaO$, Dibaryummetasilikat, $SiO_2 . 2BaO$, bei dem die Wasseraufnahme viel rascher verläuft als bei der entsprechenden Kalkverbindung, Dimagnesiummetasilikat, $SiO_2 . 2MgO$, und Tetracalciummetaborat, $B_2O_3 . 4CaO$, dar und schliesst, dass nicht die gebundene, sondern die freie Magnesia an dem „Treiben" der Zemente die Schuld trägt. Die Erhärtung des Borsäurehydraulits beruht ebenfalls auf der eintretenden Quellung des durch Abspaltung entstandenen Dicalciummetaborates. — Dicalciumaluminat, $Al_2O_3 . 2CaO$, entsteht durch Mischen von 1 Mol. Thonerdehydrat mit 2 Mol. Aetzkalk in Breiform, Entwässern desselben bis zur Bildsamkeit und Erh. der daraus geformten Kegel. Die Wasseraufnahme des beim Abkühlen nicht zerfallenden Dicalciumaluminates geht nach der Gleichung:

$$Al_2O_3 . 2CaO + 4H_2O = \underset{\text{Thonerdedihydrat}}{Al_2O(OH)_4} + 2Ca(OH)_2$$

vor sich. Eine Schmelzung des Dicalciumaluminates unter Zugabe von Borsäure bestätigte die früher gefundenen Zahlen, dass $Al_2O_3 . 2CaO$ für die Hydratisirung $4H_2O$ beansprucht. — Monocalciumaluminat, $Al_2O_3 . CaO$, entsteht durch 8stündiges Brennen von Thonerdehydrat und Kalkkarbonat im molekularen Verhältniss 1 : 1. Der Hydratisirungsprozess vollzieht sich gemäss der Gleichung:

$$Al_2O_2{<}^{O}_{O}{>}Ca + 2H_2O = \underset{\text{Thonerdemonohydrat.}}{Al_2O_2(OH)_2} + Ca(OH)_2$$

Sehr hart. — Bei der Erzeugung des Portlandzementes wird infolge des überschüssigen Kalkes immer das Dicalciumaluminat entstehen. — Dibaryumaluminat, $Al_2O_3 . 2BaO$, entsteht beim 12stünd. Brennen von 1 Mol. Thonerdehydrat mit 2 Mol. Baryumkarbonat im Seeger-Ofen bei voller Hitze. Das Pulver löscht sich wie Kalk mit H_2O ab, gibt mit mehr H_2O einen schwer zu formenden Teig. Die Hydratisirung erfolgt gemäss der Gleichung:

$$Al_2O_3 . 2BaO + 4H_2O = Al_2O(OH)_4 + 2Ba(OH)_2.$$

Ein aus 100 Gewichtstheilen Zettlitzer Kaolin und 126 Gewichtstheilen Kalk bereiteter Zement der Zusammensetzung $2SiO_2 . Al_2O_3 . 6CaO$ bestätigte die für seine einzelnen Bestandtheile gefundenen Hydratisirungszahlen, während ein aus 55 Gewichtstheilen Zettlitzer Kaolin mit

237 Gewichtstheilen Baryumkarbonat bereiteter Zement statt 8 Mol. 10 Mol. H_2O aufnahm, das Dibaryummetasilikat wird also hierbei in $2SiO(OH)_2$ und $4Ba(OH)_2$ gespalten. — Es kann nach diesen Versuchen keine Schwierigkeiten mehr bereiten, weisse Portlandzemente herzustellen (K. Zulkowski, Ch. Ind. **24**, 369—374; Ch. C. **1901**, II, 377—378).

Die Hydratisirung des Dicalciumferrits, $Fe_2O_3 \cdot 2CaO$, verlief bei unreinen Produkten besser als bei sorgfältig gereinigten Massen, der Maximalgehalt an H_2O betrug nur 16,08 (statt der erwarteten 20,98 %), doch ist wohl der Schluss berechtigt, dass das Dicalciumferrit zur regelrechten Hydratisirung 4 Mol. H_2O benöthigt, wobei der ganze Kalk als Hydrat und das Eisenoxyd als Dihydrat abgespalten werden. — Die Hydratisirung des Monocalciumferrits, $Fe_2O_3 \cdot CaO$, verläuft gemäss der Gleichung:

$$2Fe_2O_2{<}{}^{O}_{O}{>}Ca + H_2O = \begin{matrix} Fe_2O_2{-}O \\ >O \\ Fe_2O_2{-}O \end{matrix} {>}Ca + Ca(OH)_2$$

Calciumdiferrit.

Das Calciumdiferrit ist als die Calciumverbindung des Minerals Turgit, $2Fe_2O_3 \cdot H_2O$, zu betrachten. Die leichte Schmelzbarkeit der Calciumferrite deutet darauf hin, dass der Eisengehalt der für den Portlandzement verwendeten Thone bis zu einem gewissen Grade nützlich sein wird, indem die Ferrite die Wechselwirkung der verschiedenen Bestandtheile begünstigen müssen. — Das Dicalciumorthostannat, durch 6stündigs Erh. von 1 Mol. SnO_2 mit 2 Mol. Kalk in einem Issem-Ofen bei hellgelber Glut erhalten, nahm ungemein rasch ungefähr 20 % H_2O unter Bildung eines Hydraulits von sattem Weiss auf, gemäss der Gleichung:

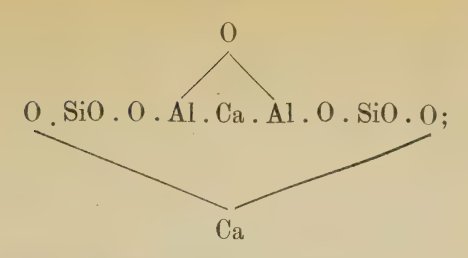
$$SnO_4Ca_2 + H_2O = Sn(OH)_4 + 2Ca(OH)_2.$$

Auch die Verbindung $SnO_2 \cdot CaO$ erwies sich als ein Hydraulit. Das Dicalciumplumbat, $PbO_2 \cdot 2CaO$, aus einer Mischung von 1 Mol. Bleihyperoxyd und 2 Mol. Kalk gewonnen, ist kaum als Hydraulit zu betrachten; das erhärtete Hydrat enthielt 8,2 % Hydratwasser, d. h. der ganze Kalk war abgespalten und durch Einwirkung von Bleisäure auf das vorhandene Bleioxyd hatte sich, wie die orangegelbe Färbung anzeigte, Mennige gebildet (K. Zulkowski, Ch. Ind. **24**, 420—423; Ch. C. **1901**, II, 564—565). — Zement aus Stettin-Züllchow mit 23,4 % SiO_2, 6,07 % Al_2O_3, 2,51 % Fe_2O_3, 1,45 % SO_3, 63,87 % CaO, 0,97 % MgO, 0,8 % K_2O und 1,22 % Na_2O zeigte die berechnete Hydratwassermenge. Die Thonerde war hierbei als $Al_2O_3 \cdot 2CaO$ in Rechnung gesetzt.

Der Prozess beim Brennen der Zementrohmischung verläuft, wie folgt. Unter der theoretischen Annahme, dass die Mischung reinen Kaolin und ebenso reines Kalkkarbonat enthalte, entspricht die Zusammensetzung der Thonsubstanz der Formel

$$OH \cdot SiO \cdot Al(OH) \cdot O \cdot Al(OH) \cdot SiO \cdot OH.$$

Durch die Einwirkung von 2 Mol. Kalk entsteht vorübergehend die Kalkverbindung des ganzen Atomkomplexes:



die durch ein drittes Kalkmolekül in 2(SiO_2 . CaO) und Al_2O_3 . CaO gespalten wird, wobei der ursprüngliche Sättigungsgrad von $^2/_3$ auf 1 steigt. Der entstandene kieselsaure Kalk ist kein Hydraulit, besitzt aber, besonders in Gegenwart von Kalk, quellende Eigenschaften. Das Monocalciumaluminat ist ein Hydraulit, der Kalk unter Bildung von quellendem Thonerdemonohydrat abspaltet. Durch fortgesetzte Einwirkung von Kalk entstehen aus den Monocalciumverbindungen allmählich die mehr ges. Hydraulite SiO_2 . 2 CaO und Al_2O_3 . 2 CaO, der Rest wird im todtgebrannten Zustand im Klinker zurückbleiben. Die Zementmischung enthält aber meist noch freie SiO_2, Fe_2O_3 und Alkalien, aus denen sich durch die Hitze ges. Verbindungen bilden. Das Endresultat besteht stets in der Bildung der hydraulischen Verbindungen der SiO_2, Al_2O_3, Fe_2O_3 neben etwas Alkalisilikat, von denen die letzteren zwei die Schmelz- und Sinterungs-T. nicht unbeträchtlich herabdrücken dürften. Bei Anwendung eines Kalküberschusses bleibt dieser unverbunden zurück, mag aber einen gewissen Antheil an dem Prozess haben. Das Verhältniss aller dieser in der Hitze gebildeten Verbindungen hängt natürlich von der chemischen Zusammensetzung der Rohmischung und zum Theil von der T. und der Dauer des Brandes ab (K. Zulkowski, Ch. Ind. **24,** 445—449; Ch. C. **1901,** II, 712 bis 713).

Anwendung von Puzzolanen. Wird ein aus Zementmörtel gebildeter Block in Meerwasser getaucht, so entsteht durch Einwirkung des $MgSO_4$ und des H_2O auf den Kalk und die im Mörtel vorhandenen Aluminate $CaSO_4$ und das Doppelsalz $(AlO_3)_2Ca_3 + 3\,CaSO_4 + 30\,H_2O$, welches voluminöse Krystalle bildet und den Zerfall des Mörtels herbeiführt.

Wird aber ein Gemisch von Zement und Puzzolanen verwandt, so verbindet sich der in Freiheit gesetzte Kalk des Zementes mit dem Si des Puzzolans; ein derartiger Mörtel ist nach E. Leduc (Mon. scient. [4] **15,** II, 633—635; Ch. C. **1901,** II, 1098) dem aus reinem Zement bestehenden Mörtel überlegen.

Verhalten von Zement im Meerwasser. Aus seinen Versuchen folgert O. Rebuffat (G. **31,** I, 55—57; Ch. C. **1901,** I, 927 bis 928), dass bei den in Meerwasser tauchenden Zementen die Bildung von Sulfoaluminaten höchstens vorübergehend und nur in sehr geringem Maasse eintreten kann, dass daher die Sulfoaluminate, entgegen der Ansicht von Le Chatelier, auf die Stabilität der Zemente kaum einen Einfluss haben können. — NaCl greift Aluminate und Sulfoaluminate äusserst stark an: eine Lsg. von 1 g Calciumsulfoaluminat in 200 ccm einer 30‰igen NaCl-Lsg. enthielt schon nach 12 Std.

kleine Mengen Al_2O_3 und grosse Mengen SO_3 und CaO. Dieselbe NaCl-Lsg. greift auch Aluminate an, in Lsg. gehen CaO und Al, und zwar nimmt die Menge des gelösten Al und CaO vom Monocalcium- zum Tricalciumaluminat ab.

Reine Zemente zersetzen sich schneller als solche mit Zusätzen. Am widerstandsfähigsten war ein Gemisch von 1 Vol. Zement, 1 Vol. Sand und 1 Vol. Zement + 2 Vol. Sand (d. h. ca. 1300 bezw. 650 kg Zement auf 1 cbm Sand). Diese Mischungen stellen den am wenigsten porösen Mörtel dar. — Wenn das Meerwasser den Mörtel durchdringen kann, so widersteht kein Mörtel. Hydraulische Bindemittel dürfen keinen freien CaO enthalten, den sorgfältig hergestellte Zemente auch nicht enthalten. — Von grösster Wichtigkeit ist die Wahl des zu verwendenden Sandes (E. Candlot, Le ciment, **1896,** Nr. 3, 4, 5; Thonind.-Ztg. **21,** 128—130, 142—144; Ch. C. **1897,** I, 725—726).

Im Süsswasser setzt der Ersatz des Zementes durch Trass oder Feinsand die Festigkeit im Allgemeinen herab, nur in fetten Mischungen steigert ein geringer Trassgehalt die Festigkeit, die bei stärkerem Trasszusatz nach ca. 1 Jahr diejenige der reinen Zementmörtel beinahe erreicht. — Im Seewasser ist bei 7 Tagen Alter der Proben die Zug- und Druckfestigkeit der Mörtel mit Zuschlägen ebenfalls erheblich geringer als die der Mörtel ohne Zuschläge. Innerhalb eines Monats überholen indess die Mörtel mit Trasszuschlag die Zugfestigkeit der reinen Zementmörtel, während die Druckfestigkeit der Trassmörtel hinter der der reinen Zementmörtel zurückbleibt, ihr aber nach 1 Jahr schon sehr nahe kommt. — Ein kalkarmer, thonerdereicher Zement zeigte mit Trasszusatz nach 1 Jahr höhere Druckfestigkeit als der reine Zementmörtel. Im Allgemeinen wirken geringere Trasszuschläge günstiger als die stärkeren. — Feinsandmörtel bleiben allgemein hinter der Festigkeit der reinen Mörtel zurück, zeigen aber einen stärkeren Erhärtungsfortschritt als diese (M. Gary, Mitth. Techn. Vers.-Anstalt Berlin **1900,** Erg.-Heft I; Ch. C. **1900,** II, 450).

Nass.

Thonwaaren.

Porzellan.

Geschichte. Le Chatelier (C. r. **129,** 387—388) fand in einer ägyptischen Porzellanprobe 5,8 Na_2O, 1,7 Cu, 2,1 CaO, 1,4 Al_2O_3, 0,4 Fe_2O_3, 88,6 SiO_2, die Masse war also von der des chinesischen Porzellans verschieden (Ch. C. **1899,** II, 595—596).

Eigenschaften. Ausdehnung von Porzellan. Die Ausdehnung λ für die Längeneinheit an Berliner Porzellan beträgt bei dem Bereich zwischen 0° bis 625° bei einem Stabe mit kreisförmigem Querschnitt, 6,5 mm Durchmesser, $\lambda = \{3027\,t + 1,177\,t^2\} \cdot 10^{-9}$, bei einem Stabe mit rechteckigem Querschnitt, 5,5 × 6,5 mm, $\lambda^1 = \{3188\,t + 0,936\,t^2\} \cdot 10^{-9}$. In der Nähe von 700° wird die Zunahme der Ausdehnung kleiner und wächst über 800° schneller als vorher. Die dauernden Aenderungen, welche der Stab erleidet, sind verschieden; bei raschem Abkühlen nach Erh. auf 1000° resp. 750° tritt eine Verlängerung resp. Verkürzung ein. Diese Aenderungen verschwinden bei öfter wiederholtem Erh. Erh. auf 500° hat anscheinend keine Wirkung (L. Holborn und E. Grüneisen, Ann. Phys. [4] **6,** 136—145; Ch. C. **1901,** II, 675—676).

Nass.

Töpferwaaren.

Töpferwaaren. Zusammensetzung. Verschiedene Töpferwaaren des alten Athen hatten nahezu die gleiche Zusammensetzung: 56% SiO_2, 17% Al_2O_3, 9% Fe_2O_3, 6% CaO, 5% MgO, 3% K_2O, 1% Na_2O, 3,3% gebundenes H_2O (Th. W. Richards, Am. **17,** 152—154; Ch. C. **1895,** I, 815).

Als Bindemittel für Töpferglasur empfiehlt H. Stockmeier eine Mischung aus 500 Infusorienerde, 300 Thon, 1500 Bleiglanz oder 1370 Bleiglätte (Forsch.-Ber. üb. Lebensm. u. ihre Bez. z. Hyg. etc. **1895,** 95—97; Ch. C. **1895,** I, 1009); eine Lsg. von 50 g Leim in 100 g H_2O und 3 g HNO_3 (SG. = 1,4) schlägt Putz vor (H. Putz l. c. 97—98).

Schwarze Töpferwaaren erhielt Le Chatelier (C. r. **129**, 386; Ch. C. **1899**, II, 595) dadurch, dass er C_2H_2 ¼ Std. lang bei 450—480° auf Thone mit etwa 2% Fe_2O_3 einwirken liess. Nach dieser Imprägnirung mit C wurden die Gegenstände in Tiegeln, die mit Kohlenstaub aus Holzkohle oder Koks gefüllt sind, gebrannt. Die Härte eines derartigen, bei 1200° gebrannten Töpferthones ist mit der des Porzellans zu vergleichen.

Blaue Glasur ägyptischer Thonwaaren bestand nach Le Chatelier (C. r. **129**, 477—480; Ch. C. **1899**, II, 1065—1066) aus Quarzsand und blauem Glas.

Nass.

Ultramarin.

Fabrikation. Weizenkleie stellt bei der Bereitung von Ultramarin aus Kaolin, Na_2SO_4, Na_2CO_3, S und Holzkohle den besten und billigsten Ersatz für die Holzkohle dar. Bei inniger Mischung entsteht so eine äusserst feine Kohle, die nur wenig Asche hinterlässt und wesentlich zur Gewinnung einer feinen Waare beiträgt (Ohly, Ch. Z. **22,** 40; Ch. C. **1898,** I, 534).

Darstellung und Eigenschaften. Im Allgemeinen nimmt die Alaunbeständigkeit mit wechselndem Gehalt an SiO_2 zu, gleichzeitig wird die Nuance mehr roth. Das Molekularverhältniss $SiO_2 : Al_2O_3$ kann bis auf 4 : 1 steigen. Auf 100 Thle. Thon werden angewendet:

	Harz oder Pech	Soda	Schwefel	Sulfat
bei dem Sodaverfahren	14	70	80	—
„ „ Sulfatverfahren	25—30	—	—	105—130
„ „ kombinirten Sulfat- u. Sodaverfahren	10—12	100	60	105—130

Beim Sulfatverfahren entsteht erst Ultramaringrün, aus dem erst nach seiner Zerkleinerung der Masse das Blau in einer zweiten Operation gebildet wird. — Violettes Ultramarin entsteht durch Ueberleiten von Cl und H_2O-Dampf über Ultramarinblau oder Ultramaringrün bei 160—180° (Jordan, Z. angew. Ch. **1893,** 684—690; Ch. C. **1894,** I, 13). — Zur Umwandlung des grünen Ultramarins in blaues erh. man Ultramaringrün unter Druck mit einer mit S ges. Lsg. von Natriumsulfid oder mit S gemischtes grünes Ultramarin mit einer Lsg. von Natriumsulfid, wobei auf 39 Thle. S 64 Thle. Schwefelnatrium angewandt werden. Die erhaltene Nuance variirt nach der Erhitzungsdauer und der Menge des grünen Ultramarins. Die Konz. der Sulfidlsg. kann von 1—20 % variiren. — Das blaue Ultramarin wird zum Schluss mit H_2O gewaschen und getrocknet (Mac Ivor und A. Cruickshank, Engl. P. 19411; Ch. Soc. Ind. **12,** 1015; Ch. C. **1894,** I, 804).

Die die Farbe gebende Verbindung im Ultramarin ist $Na_4(Al.[S_3Na])Al_2(SiO_4)_3$ (H. Puchner, Z. angew. Ch. **1896,** 196 bis 200; Ch. C. **1896,** I, 1051—1052).

Bei der Darstellung des Al aus Al_2O_3 und C_2H_2 (s. Al!) entsteht neben Al ein blaues, niederes Oxyd, welches H_2O unter H-Entwickelung zersetzt und die Basis des Ultramarins sein soll (H. Blackmore, Ch. Soc. Ind. [1897] **16,** 219—223; Z. anorg. Ch. **20,** 155).

Ultramarin zum „Blauen" von Zucker. Den unangenehmen grauen Farbenton eines mit Ultramarin geblauten Zuckers führt A. Herzfeld (Z. Ver. Rübenzuck.-Ind. **1901,** 1—3; Ch. C. **1901,** I, 543) auf den als H_2S abspaltbaren S des Zuckerblaus und die wahrscheinliche Bildung von Spuren Schwefeleisen zurück, doch kann auch die Einwirkung der Mutterlaugeneinschlüsse auf das Färbemittel mitgespielt haben. Noch so starkes Blauen könne keine giftigen Wirkungen verursachen, da die Menge des aus dem genossenen Ultramarin entstehenden H_2S viel zu minimal sei.

Vergl. R. Hoffmann, Ultramarin (Braunschweig 1902).

Nass.

Scandium.

i. AG. 44,1; d. AG. 43,8.

Wahrscheinlichstes Atomgewicht ist 44,0 (Th. W. Richards, Am. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342).

Nass.

Gallium.

i. AG. 70; d. AG. 69,5.

Wahrscheinlichstes Atomgewicht ist 70,0 (Th. W. Richards, Am. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342).

Vorkommen. Im Thoneisenstein vom Clevelanddistrikt in Yorkshire (W. N. Hartley und H. Ramage, Proc. R. Soc. **60,** 393—407; Z. anorg. Ch. **18,** 232).

Von 168 Mineralproben (Thoneisen-, Kohlen-, Braun-, Roth-, Magnet-, Spatheisensteine, Beauxite, Manganerze, Blenden, Nickel- und Kobalterze, Zinnerze, Bleiglanz und Pyrite) enthielten 68 Ga. Von 17 Beauxiten enthielten 16 Ga (W. N. Hartley und H. Ramage, Proc. R. Soc. **173,** 11—13; Ch. C. **1897,** I, 455).

Zur Fällung des Ga aus dem Roheisen von Middlesborough wird das Metall in HCl gelöst, das Ga durch $CaCO_3$ als Hydroxyd gefällt oder man kocht die saure, das Ga enthaltende Lsg. mit demselben Roheisen, wobei sich das Ga in dem ungelösten Rückstand anreichert. Der Galliumgehalt des untersuchten Roheisens stammt aus dem gerösteten Thoneisenstein des Clevelanddistriktes und betrug 0,00304%. — Auch der Flugstaub vom Hochofenprozess enthielt Ga (W. N. Hartley und H. Ramage, Proc. R. Soc. **60,** 393—407; Ch. C. **1897,** I, 455).

Eigenschaften. Das Bogenspektrum zeigt ein Linienpaar λ 4170 . 4031 (H. Wilde, Proc. R. Soc. **53,** 369—372; Z. anorg. Ch. **5,** 399).

Nass.

Indium.

i. AG. 114; d. AG. 113,1.

Wahrscheinlichstes Atomgewicht ist 114,0 (Th. W. Richards, Am. Soc. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342).

Vorkommen. Von 168 Mineralproben (Thon-, Kohlen-, Braun-, Roth-, Magnet-, Spatheisensteine, Beauxite, Manganerze, Blenden, Nickel- und Kobalterze, Zinnerze, Bleiglanz und Pyrite) enthielten 30 In (W. N. Hartley und H. Ramage, Proc. R. Soc. **173,** 11—13; Ch. C. **1897,** I, 455). Ein spanisches als Zuschlag verwendetes Manganerz mit 15 % Mn enthielt In (W. N. Hartley und H. Ramage, Proc. R. Soc. **60,** 393—407; Ch. C. **1897,** I, 455).

Atkinson (Am. Soc. **20,** 797—813; Ch. C. **1898,** II, 1219) fand nur im Wolframit von Zinnwald neben Zn In, nicht aber im Wolframit von Cornwall, Hübnerit von Colorado und Scheelit von Neuseeland und von Böhmen.

Eigenschaften. In wird, analog dem Zn, Mg und Cu, durch organische Basen (Dimethylamin, Guanidin, Piperidin) quantitativ als Hydroxyd gefällt. Die Fällung muss in der Hitze vorgenommen werden, damit sich der Niederschlag gut absetzt. Das beim Trocknen hornartig gewordene Hydroxyd liefert beim Glühen Indiumoxyd, In_2O_3.

Das Hydroxyd des In vermag, gleich den Hydroxyden des Au und Al, Salze zu bilden („Indate"), welche sich von der Metasäure InO . OH ableiten (Renz, B. **34,** 2763—2764; Ch. C. **1901,** II, 971).

Das Bogenspektrum zeigt ein Linienspektrum λ 4510 . 4101 (H. Wilde, Proc. R. Soc. **53,** 369—372; Z. anorg. Ch. **5,** 399).

Reaktionen auf In. Setzt man zu etwas Indiumchlorid H_2SO_4, treibt durch Erh. die HCl aus, löst in einem Tropfen H_2O auf und setzt ein Körnchen CsCl zu, so entstehen schöne, farblose Oktaëder von Indiumcäsiumalaun. — Indiumchlorid, mit NH_4Fl im Ueberschuss versetzt, gibt grosse, farblose Oktaëder von Indiumammoniumfluorid. Quecksilberammoniumrhodanid gibt nach Entfernung von Cu, Cd, Zn und Co mit In-Salzen noch in sehr verd. Lsgn. einen aus farblosen Krystallen bestehenden Niederschlag. — Das Oxalat ist sowohl in verd. HCl als auch in NH_3 unlösl. (A. C. Huysse, Nederl. Tijdschr. Pharm. **11,** 355—359; Ch. C. **1900,** I, 317).

Mikrochemischer Nachweis von In. Bei Abwesenheit von Al dient für diesen Zweck CsCl, das in Gegenwart freier H_2SO_4 farblose, gut ausgebildete Oktaëder liefert. Ist auch Fe nicht vorhanden, so liefert Ammoniumfluorid ebenfalls Oktaëder. Bei Abwesenheit von Zn, Cd, Cu, Co und Fe fällen Merkurisulfocyanat, Oxalsäure und oxalsaures Ammon Indiumsalze in brauchbarer Weise. Indiumoxalat ist im Gegensatz zum Zinnoxalat in NH_3 unlösl. (A. C. Huysse, Fr. **39,** 9—11; Ch. C. **1900,** I, 515).

Verbindungen.

Rubidiumindiumalaun $RbIn(SO_4)_2 . 12H_2O$. Oktaëder (C. Chabrié und E. Rengade, C. r. **131,** 1300—1303; Ch. C. **1901,** I, 249; Bl. [3] **25,** 566—572). 100 Thle. H_2O lösen bei 15° 44,28 Thle. des Alauns. — Beim Kochen einer verd. Lsg. scheidet sich fast das gesammte In als Indiumhydroxyd aus, dem beträchtliche Mengen H_2SO_4 und Rb anhaften (C. Chabrié und E. Rengade, C. r. **132,** 472—475; Bl. [3] **25,** 566—572; Ch. C. **1901,** I, 774).

Cäsiumindiumalaun $CsIn(SO_4)_2 . 12H_2O$. Reguläre Oktaëder, verwittert an der Luft. 100 Thle. H_2O lösen bei 16,5° 3,04 Thle. des Alauns. — Die Lsg. zersetzt sich noch unterhalb ihres S. unter Abscheidung eines weissen, in Säuren lösl. Niederschlages (C. Chabrié und E. Rengade, C. r. **131,** 1300—1303; Ch. C. **1901,** I, 249; Bl. [3] **25,** 566—572). Beim längeren Kochen einer verd. Lsg. scheidet sich mehr als die Hälfte des Indiumhydroxyds, das frei von H_2SO_4 und Cs ist, aus (C. Chabrié und E. Rengade, C. r. **132,** 472—475; Ch. C. **1901,** I, 774; Bl. [3] **25,** 566—572).

1 L. H_2O löst bei 25° g Indiumalaune:

M^{III}		M^I = Na	K	NH_4	Tl	Rb	Cs
In	Wasserfreies Salz	existiren nicht!		—	—	—	75,7
	Wasserhaltiges Salz			—	—	—	117,3

(J. Locke, Am. Soc. **26,** 166—185; Ch. C. **1901,** II, 756).

Schmelzpunkte der Indiumalaune:

	M^{III} = In
M^I = NH_4	36°
Rb	42°

(J. Locke, Am. Soc. **26,** 166—185; Ch. C. **1901,** II, 757).

Magnesiumindat $Mg(O . OIn)_2 + 3H_2O = Mg\langle{}^{O . OIn}_{O . OIn} + 3H_2O$

entsteht beim Erh. einer wässerigen Lsg. von $InCl_3$-Lsg. mit etwas

überschüssigem $MgCl_2$ zum Sieden. Weisses, in H_2O unlösl. Pulver (K. Renz, B. **34,** 2764—2765; Ch. C. **1901,** II, 971—972).

Indiummolybdat $In_2(MoO_4)_3 + 2H_2O$ entsteht beim Vermischen einer wässerigen Indiumsalzlsg. mit Ammoniummolybdat. Weisse, voluminöse, nach dem Trocknen hornartige Masse (K. Renz, B. **34,** 2765; Ch. C. **1901,** II, 972).

Indiumplatincyanür $In_2(PtCy_4)_3 + 2H_2O$ (?) entsteht aus Indiumsulfat und Baryumplatincyanür in wässeriger Lsg. Weisse, hygroskopische Blättchen, die sich bei stärkerem Erh. gelb färben und zersetzen (K. Renz, B. **34,** 2765; Ch. C. **1901,** II, 972).

Indiumuranat entsteht beim Vermischen einer wässerigen Indiumsalzlsg. mit Natriumuranat (K. Renz, B. **34,** 2765; Ch. C. **1901,** II, 972).

Indiumvanadinat entsteht beim Vermischen einer wässerigen Indiumsalzlsg. mit Natriummetavanadinat (K. Renz, B. **34,** 2765; Ch. C. **1901,** II, 972).

Indiumwolframat entsteht beim Vermischen einer wässerigen Indiumsalzlsg. mit Natriumwolframat (K. Renz, B. **34,** 2765; Ch. C. **1901,** II, 972).

Nass.

Europium.

Eu = 151.

Vorkommen. Als Begleiter des Samariums.

Gewinnung. Durch vielfache Fraktionirung mit Hülfe von Magnesiumnitrat.

Eigenschaften. Dem Calciumsulfat beigemengt gibt das Element im Vakuum ein Fluorescenzspektrum, dessen stärkste Linien λ 609, 576 und 593 haben. — Die Existenz des Europiums hatten schon Crookes, Lecoq de Boisbandran und Eug. Demarçay vermuthet (Eug. Demarçay, C. r. **132,** 1484—1486; Ch. C. **1901,** II, 265).

Nass.

Mangan.

i. AG. 55,00; d. AG. 54,6.

Vorkommen. Ein Hauptfundort für Manganerze (Braunstein) in Russland ist ein 130 qkm fassendes Gebiet am Quirilaflusse im Gouvernement Kutasis, insbesondere das im Zentrum dieser Gegend liegende Dorf Tschiatura. Das dortige Erz enthält rund 55 % Mn neben 0,15—0,20 % P_2O_5 und 1,69—6,67 % SiO_2, während das Erz von Pokrowoskoje im Gouvernement Jekaterinoslaw 49,5—51 % Mn, 0,13—0,25 % P_2O_5 und im Mittel 10 % SiO_2 aufweist. Die jährliche Ausfuhr des kaukasischen (Tschiatur'schen) Mn-Erzes hat sich von 562 720 Pud im Jahre 1882 auf 3043615 Pud im Jahre 1888 gesteigert und wurde für 1890 mit etwa 6 Millionen Pud geschätzt (Z. angew. Ch. **1890,** 302). — Natürliche Mn-Oxyde, Analysen bei Gorgeu (Bl. [3] **9,** 396, 650; siehe S. 727). — Die Mn-Wässer von Excelsior Springs bei Kansas, Mo., Nordamerika, enthalten neben anderen Bestandtheilen in 1 Million Thln. 9,41 Thle. $MnCO_3$ und 23,43 Thle. $FeCO_3$ als Bikarbonate (Mason, Ch. N. **61,** 123). — Mn wurde in Melassenschlempekohle gefunden (E. O. v. Lippmann, B. **30,** 3037): in Kartoffeln in Spuren (Ballard, C. r. **125,** 429), im Holze in Form nukleïnartiger Verbindungen (Guerin, C. r. **125,** 311). — Nach Pichard (C. r. **126,** 550, 1882) ist das Mn im Mineral-, Pflanzen- und Thierreich überall verbreitet.

Darstellung im Kleinen. Durch Glühen von Mn-Amalgam in H erhielt Prelinger (M. **14,** 353) reines Mn, welches selbst unter starkem Drucke keinen Metallglanz annahm, weder magnetisch, noch magnetisirbar war und das $SG._4$ 7,4212 besass.

Technische Darstellung. Zur Erzeugung von 97 %igem Mn mit bloss je 1—2 % Fe und Si befreien Greene und Wahl (P. **14,** 1007; Pharm. Journ. and Transact. **1893,** März) das Manganerz durch Kochen mit 30 %iger H_2SO_4 bis auf einige Zehntel-% von Fe, führen es dann durch reduzirende Gase bei ganz schwacher Rothglut in MnO über, lassen dieses in reduzirender Atm. erkalten und reduziren schliesslich mittelst 18 % granulirten Al im Magnesiatiegel unter Zusatz von Kalk und Flussspath als Flussmittel bei der Schmelz-T. des Gusseisens zu Metall[1]). — Sternberg und Deutsch (P. **14,** 801) gewinnen Mn durch Erh. von Erdalkalimanganoxyden mit C auf 1000—1400°.

[1]) Darstellung aus Mn-Oxyden mittelst Al nach Goldschmidt siehe bei Al.

Behandlung der Erze. Behufs Aufschliessung von Manganerzen rösten die deutschen Solvay-Werke (P. **16**, 695) statt wie bisher mit CaO mit Fe_2O_3 und K_2CO_3 und führen hierdurch bei vollständigem Aufschlusse die unverwerthbaren Rückstände auf das geringste Maass zurück. — Zur Aufarbeitung geringhaltiger Mn-Erze behufs Darstellung von Mn-Verbindungen werden dieselben nach Heinzerling und Staden (P. **12**, 299) durch Erh. mit H_2O-haltigem $MgCl_2$ oder Magnesiumoxychlorid und Wasserdampf chlorirt oder auch in der Hitze mit HCl-Gas oder wässeriger HCl behandelt. Das ausgezogene $MnCl_2$ wird durch MgO oder auch nach Eindampfen und Schmelzen durch H_2O-Dampf in Mn-Oxyde übergeführt. — Diehl (Ch. Z. **14**, 668) zieht das HCl-Verfahren vor, weil beim $MgCl_2$-Verfahren das neben $MnCl_2$ entstehende MgO verloren gegeben werden muss, während von der HCl 66% wieder nutzbar gemacht werden können. Bei eisenreichen Mn-Erzen oder in Gegenden, wo HCl oder $MgCl_2$ zur Bereitung von HCl schwer zu beschaffen sind, empfehlen Staden und Heinzerling Aufschluss der Erze durch SO_2, Umsetzung des hierdurch entstandenen $MnSO_4$ mit $CaCl_2$ oder $MgCl_2$ und in letzterem Falle Entfernung des $MgSO_4$ durch Kryst. (Zus.-P. zu D.R.P. 50145).

Physikalische Eigenschaften. SG. siehe S. 725. Mn erwies sich im elektrischen Ofen bei Anwendung eines Stromes von 380 Amp. und 80 Volt durch 10 Min. flüchtig (Moissan, A. ch. [7] **9**, 133). — Glanz S. 725. — Magnetismus S. 725. — Die bei Hochöfen und beim Giessen von Ferromangan zu beobachtende Flüchtigkeit des Mn wird nicht durch die Bildung einer flüchtigen Verbindung des Mn mit CO bedingt, sondern kommt bei einer nur wenig über dem S. des Metalles liegenden T. diesem selbst zu. Bei heftigem Glühen von Mn im H- oder N-Strome erhält man Mn-haltige Anflüge am Porzellanrohre im Bereiche des Schiffchens. Ebenso im Strome von CO oder CO_2, ohne dass bei irgend einer T. die Bildung einer flüchtigen CO-Verbindung beobachtet werden konnte (Lorenz und Heusler, Z. anorg. Ch. **3**, 225; vergl. Jordan, C. r. **116**, 752).

Chemische Eigenschaften. Das aus reinem Amalgam durch Dest. im Vakuum erhaltene Mn ist pyrophorisch (Guntz, Bl. [3] **7**, 275). — Pyrophorisches Mn aus Mn-Amalgam brennt beim Erh. in SO_2: $3Mn + SO_2 = MnS + 2MnO + 82{,}4$ Cal. In NO_2 entzündet es sich von selbst, während nicht pyrophorisches erw. werden muss, um sich in NO_2 zu entzünden. Dämpfe von BCl_3 wirken auf schwach erwärmtes pyrophorisches Mn unter Feuererscheinung, wobei $MnCl_2$ und B entstehen (Guntz, Bl. [3] **7**, 275). — Prelinger's (l. c.) Mn entwickelte mit verd. H_2SO_4, HCl, Essigsäure lebhaft schon bei gew. T. H, wurde von verd. HNO_3 lebhaft angegriffen und explodirte mit konz. HNO_3 unter glänzender Feuererscheinung. NH_4Cl wirkte darauf nach: $Mn + 4NH_4Cl = MnCl_2 . 2NH_4Cl + 2NH_3 + H_2$. Es schied As, Sb, Cu, Pb, Bi, Sn, Fe, Ni, Co, Cr, Cd, Zn aus ihren Salzlsgn. ab. — Während Thomsen die Lösungswärme des geschmolzenen Mn in verd. HCl mit 49,7 Cal. festgestellt hatte, fanden Guntz und Ferée (C. r. **122**, 82; Bl. [3] **15**, 205) für pyrophorisches Mn 53,2 Cal. und für Mn,

welches seiner pyrophorischen Eigenschaft durch Erh. beraubt war, 52,8 Cal. Die Differenz von 3,5 Cal. hängt mit der grösseren Reaktivität des pyrophorischen Mn gegenüber dem geschmolzenen zusammen.

Atomgewicht. Weeren (Inaug.-Dissert., Halle 1890; St. **13,** 559) fand durch Ueberführung von MnO (siehe unten) in Sulfat 54,883, durch Umwandlung von $MnSO_4$ in MnS mittelst H_2S in der Glühhitze 54,876 für H = 1.

Physiologisches Verhalten. Mn vermag nach Versuchen an Hafer und Mais das Fe als Pflanzennährstoff nicht zu ersetzen (Spampani, Staz. agr. **19,** 5). — Das von Thieren aufgenommene Mn beliebiger Verbindungsform wird grösstentheils durch den Intestinaltrakt ausgeschieden und nur geringe Mengen werden in den Organen, besonders dem Magen, Gedärmen, Leber und Galle deponirt (Harnack und Schreiber, Arch. exp. Pathol. u. Pharmak. **46,** 372).

Mangan und Sauerstoff.

Aus zahlreichen nach einheitlichen Methoden durchgeführten Analysen natürlicher Mn-Oxyde leitet Gorgeu (C. r. **110,** 247; Bl. Soc. franç. Min. **13,** 21; ibid. **16,** 96, 133) für dieselben nachstehende Zusammensetzung ab: **Psilomelan**, stets hydratische Verbindungen von $xMnO_2 . MnO$, worin $8 > x > 6$; **Wad,** theils $3MnO_2 . \overset{II}{R}O . 3H_2O$, theils $3MnO_2 . \overset{II}{R}O . H_2O$; **Polianit** MnO_2; **Pyrolusit** $MnO_2 . xH_2O$; **Manganit** $MnO_2 . MnO . H_2O$; **Hausmannit** $MnO_2 . 2\overset{II}{R}O$, worin R = Zn + Mn, und wobei unentschieden bleibt, ob Hausmannit auch ohne Zn existire; **Braunit** $(Mn, Si)O_2 . \overset{II}{R}O$.

Manganooxyd. Aus dem Reaktionsprodukt von Mn mit CO lässt sich durch verd. Säuren leicht MnO ausziehen. Dabei entwickelt sich auch etwas H, wahrscheinlich aus noch unverändertem Mn. Die Reaktion Mn + CO = MnO + C erzeugt 33,3 Cal. Bei stark geglühtem oder geschmolzenem Mn und den käuflichen Ferromangansorten verläuft die Einwirkung des CO träge. Die Reaktionen Mn + CO = MnO + C und $2 Mn + CO_2 = 2MnO + C$ erklären, warum MnO durch CO nicht reduzirt werden kann. Um die Bildung des Mn nach MnO + C = Mn + CO (Deville) verständlich zu machen, muss man annehmen, dass infolge Aenderung der spez. Wärme und der molekularen Beschaffenheit des Mn, MnO und des C die Wärmetönung der Reaktion zwischen Mn und CO mit steigender T. abnimmt und schliesslich bei Weissglut ihr Vorzeichen wechselt, so dass nun der Prozess im umgekehrten Sinne verläuft (Guntz, Bl. [3] **7,** 275; vergl. auch Guntz und Särnström, Tekn. Tidskr. **1893,** 61; Z. angew. Ch. **1893,** 729).

MnO, aus Mn_3O_4 durch Glühen in H und zur Entfernung von occludirtem H durch weiteres Glühen und Erkaltenlassen in N dargestellt, ist ein zeisiggrünes, nicht hygroskopisches Pulver (Weeren, Inaug.-Dissert., Halle 1890; St. **13,** 559).

Die Bildungswärme des MnO beträgt 90,8 Cal. (Le Chatelier, C. r. **122,** 80).

Manganohydroxyd. Nach W. Herz (Z. anorg. Ch. **21,** 243) folgt die Umsetzung zwischen $Mn(OH)_2$ und Ammoniumsalzen abweichend vom Verhalten des $Mg(OH)_2$ (Lovén, Z. anorg. Ch. **11,** 404) dem Massenwirkungsgesetze nicht, vielleicht weil sich das Mn mit dem NH_3 zu komplexen Kationen vereinigt. Siehe auch W. Herz (Z. anorg. Ch. **22,** 279).

Manganosalze zeigen in alkalischer Lsg. grosse Neigung, sich zu Manganisalzen zu oxydiren; sie reduziren Fehling'sche Lsg. unter Bildung von Manganitartarat. Diese Lsg. kann als Sauerstoffüberträger dienen, da sie O an oxydable Körper abgibt und aus der Luft wieder aufnimmt (Christensen, Oversigt over Videnskabernes Selskabs Förhandlinger **1896,** 94; Ch. Z. **20,** Rep. 154).

Nachdem Bertrand (C. r. **122,** 1132) in der Lakkase, dem oxydirenden Fermente des tonkinesischen Lackbaumes, Rhus vernicifera, relativ viel Mn — ca. 2,5 % des Aschengewichtes — gefunden und (C. r. **124,** 1032) festgestellt hatte, dass nach fraktionirter Fällung der Lakkase durch Alk. die Mn-reicheren Fraktionen stärkere oxydirende Wirkung auf verschiedene organische Substanzen — Hydrochinon, Pyrogallol u. s. w. — ausübten als die Mn-ärmeren, zeigte er (l. c.), dass die äusserst schwache Oxydationswirkung der sehr Mn-armen Oxydase der Luzerne durch Zusatz einer kleinen Menge Manganosulfat auf das mehr als 30fache des ursprünglichen Betrages erhöht werde. Hierdurch wurde er zu Versuchen über die Sauerstoffübertragung durch die Manganosalze ohne organisches Ferment auf organische Substanzen geführt (C. r. **124,** 1355; Bl. [3] **17,** 753). Diese ergaben, dass Hydrochinon innerhalb 24 Stunden unter der Einwirkung folgender Manganosalze die nebenstehenden Mengen freien O in ccm zur Umwandlung in Chinon verbrauchte: Mangannitrat 1,5, Mangansulfat 1,6, Manganchlorür 1,8, Manganformiat 7,4, Manganbenzoat 15,3, Manganacetat 15,7, Mangansalicylat 16,3, Manganlaktat 17,6, Manganglukonat 21,6, Mangansuccinat 22,1. Bertrand erklärt diese Wirkung der Manganosalze durch folgende Annahmen: 1. in wässerigen Lsgn. von Manganosalzen existirt ein Antheil derselben infolge hydrolytischer Dissociation als $Mn(OH)_2$ und freie Säure; 2. $Mn(OH)_2$ nimmt aus O_2 ein Atom O auf unter Bildung von MnO_2 und lässt ein Atom O — demnach aktivirten O — übrig, welcher zur Oxydation der organischen Substanz verbraucht wird; 3. das gebildete MnO_2 wirkt im Vereine mit der freien Säure oxydirend auf einen anderen Antheil der organischen Substanz, indem gleichzeitig das ursprüngliche Manganosalz zurückgebildet wird. Die Richtigkeit der dritten Annahme wurde experimentell erwiesen, die der ersten und zweiten folgt aus der Beobachtung, dass wässerige Lsgn. von Manganosalzen beim Stehen an der Luft allmählich einen Niederschlag von MnO_2 fallen lassen. Villier (C. r. **124,** 1349) zeigte, dass geringe Mengen von Manganosalzen bei Gegenwart von HCl auch den O der HNO_3 auf Oxalsäure, Zuckerarten und andere Verbindungen der Fettreihe unter Bildung von CO_2 zu übertragen vermögen unter Umständen, unter welchen $HCl + HNO_3$ für sich kein CO_2 bildet. Er bezeichnet daher die Manganosalze als Mineralfermente.

Livache (C. r. **124,** 1520) erinnert daran, dass er bereits früher (C. r. **97,** 1311) festgestellt habe, dass die Oxydation trocknender Oele durch Mn-Verbindungen weit mehr beschleunigt werde als durch die Verbindungen anderer Metalle.

Von der O übertragenden Wirkung der Manganosalze machen Boehringer & Söhne (D.R.P. 117129) Gebrauch in ihrem Verfahren zur Aktivirung von elektrolytisch gewonnenem O, indem sie dem Anodenelektrolyten neben der zu oxydirenden Substanz bei Gegenwart einer Sauerstoffsäure etwas Manganosalz hinzufügen.

Mg schlägt aus wässerigen Lsgn. von Manganosalzen nicht Mn, sondern ein hydratisches Manganoxyd nieder (J. G. Hibbs und E. F. Smith, J. Am. Soc. **16,** 822).

Bei der Elektrolyse verd. Lsgn. von Manganosalzen starker Säuren entsteht an der Anode ausschliesslich Uebermangansäure, wenn ein reichlicher Ueberschuss von Säure vorhanden ist und die T. unter 80^0 gehalten wird. Bei der Elektrolyse von $MnSO_4$ entsteht sowohl Uebermangansäure als auch Manganisulfat und hydratisches MnO_2 (Elbs, Z. Elektroch. **7,** 260).

Manganioxyd. MnO_2, im NH_3-Gasstrome mässig geglüht, liefert Mn_2O_3, N und H_2O: $2NH_3 + 6MnO_2 = N_2 + 3Mn_2O_3 + 3H_2O$; bei höherer T. treten andere Umsetzungen ein, mitunter unter Bildung von Oxyden des N (Michel und Grandmougin, B. **26,** 2565).

Die nach Liesegang (Phot. Arch. **34,** 133) schon vorher bekannte Lichtempfindlichkeit des Mn_2O_3 und der Uebermangansäure wurde erst durch die Gebr. Lumière (Phot. Arch. **1892,** 177) der Photographie dienstbar gemacht.

Manganisalze. Zur Darstellung von Manganisalzen oxydirt Christensen (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Förhandlinger **1896,** 94; Ch. Z. **20,** Rep. 154) Manganosalze mit Uebermangansäure bei Gegenwart der betreffenden Säure.

Die violettrothe Färbung beim Kochen von $MnSO_4$-Lsg. mit $KBrO_3$ und H_2SO_4 beruht nach Vitali (Boll. Chim. Farm. **38,** 201) nicht, wie er früher (ibid. **37,** 545) angegeben, auf der Bildung von $HMnO_4$, sondern von Manganisalz, ebenso die beim Kochen von Manganosalzlsgn. mit PbO_2 und HNO_3 oder H_2SO_4 auftretende Färbung.

Manganomanganioxyd. Die Bildungswärme des Mn_3O_4 beträgt 328 Cal. (Le Chatelier, C. r. **122,** 80).

Mangandioxyd. Die aus $MnCl_2$ durch HClO gebildete Menge MnO_2 wächst mehr mit der Menge der zugesetzten HClO als mit der des $MnCl_2$ und erreicht ihr Maximum bei dem Verhältnisse $MnCl_2 : HClO = 1 : 2$ (Euthyme und Klimenko, B. **29,** 478).

Die Bildungswärme des MnO_2 beträgt 126 Cal. (Le Chatelier, C. r. **122,** 80).

MnO_2 wirkt auf Hydrazinsulfat bereits in der Kälte und zwar in saurer Lsg. nach $2MnO_2 + H_2SO_4 . N_2H_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 4H_2O + 2N + H_2SO_4$, in neutraler Lsg. nach $2MnO_2 + 2H_2SO_4N_2H_4 + H_2O = 2MnSO_4 + 4H_2O + 2N + N_2H_4 . H_2O$ (Purgotti, G. **26,** II, 559).

Potentialdifferenzen mit MnO_2-Elektroden, O. F. Tower (O. **18,** 35; **21,** 90; **32,** 566; Smith, O. **21,** 93).

Manganige Säure und deren Salze. Aus der Existenz des Salzes $CaMnO_3$ und seiner Analogen, welche sich bereits in schwach alkalischen Mitteln bilden, einerseits und der der Verbindung Ca_2MnO_4, welche nur in stark basischen Medien entsteht, andererseits schliesst Rousseau (C. r. **116,** 1060), dass die manganige Säure H_4MnO_4 vermöge der Funktion zweier H-Atome eine Säure, vermöge der Funktion der beiden anderen H-Atome ein Alk., demnach ein Säurealkohol sei.

Manganopentamanganit $MnO . 5MnO_2 = Mn_6O_{11}$ entsteht durch Zusatz von H_2O_2 und hierauf von NH_3 im Ueberschusse zur Lsg. eines Manganosalzes als dunkelbrauner Niederschlag (Carnot, Bl. [3] **9,** 613).

Uebermangansäure. Morse und Olsen (Am. **23,** 431) gewinnen reine Uebermangansäure durch Elektrolyse einer Lsg. von $KMnO_4$ unter Anwendung eines Thondiaphragmas und zeitweiliger Entfernung der KOH-Lsg. aus dem Kathodenraume.

Molekulare elektrische Leitfähigkeit der freien Uebermangansäure:

$$\mu_{64} = 345{,}2, \quad \mu_{1024} = 342{,}8$$

(E. Franke, O. **16,** 475). Lovén (O. **16,** 476; **17,** 374) findet bei 25°: $\mu_2 = 315$, $\mu_{1024} = 376$. μ_∞ der Uebermangansäure aus $Mn_2O_7 + H_2O$ betrug 382, welcher Werth bereits bei einer $\frac{n}{256}$-Lsg. erreicht wurde. Uebereinstimmende Werthe fanden Morse und Olsen (Am. **23,** 431) für die von ihnen durch Elektrolyse dargestellte Säure.

Aus den Messungen von Bredig (S. 742) am $KMnO_4$ und von E. Franke (S. 743) am $NaMnO_4$ und $AgMnO_4$ würde sich für $HMnO_4$ $\mu_\infty = 381{,}2$ bezw. 383,8 und 382 ergeben. Die Uebermangansäure ist somit nach ihrer und ihrer Salze Leitfähigkeit eine starke einbasische Säure.

Bei der Dest. von H_2O mit 22 % $KMnO_4$ und H_2SO_4 entsteht Ozon (Frye, Ch. N. **73,** 122).

Mangan und Chlor.

Manganochlorid $MnCl_2$. Aus der Gefrierpunktserniedrigung einer Lsg. von $MnCl_2$ in Urethan ergibt sich das MG. 141,2 und 131,3 für die Konz. 30 % und 0,72 %, während $MnCl_2$ 126 fordert (N. Castoro, G. **28,** II, 317).

$MnCl_2 + 2H_2O$ scheidet sich bei Sättigung der bei 20° ges. Lsg. von $MnCl_2 + 4H_2$ mit HCl aus (Lescoeur, A. ch. [7] **2,** 78) und entsteht aus dem Tetrahydrat durch Verwitterung im Vakuum (Lescoeur l. c.), bestritten von Sabatier (Bl. [3] **11,** 546). — Entsteht aus $MnCl_2 + 4H_2O$ und dessen Lsg. bei 57,85° und kann durch Einleiten von HCl in eine alkoholische Lsg. des Tetrahydrats bei gew. T. gewonnen werden; Nadeln, dunkler roth als $MnCl_2 + 4H_2O$; geht bei 198° innerhalb einer Wasserdampfatm. von entsprechendem Drucke in $MnCl_2$ über. Zwischen $MnCl_2 + 2H_2$ und $MnCl_2$ besteht

kein Hydrat (Dawson und Williams, O. **31,** 59). — Bleibt bei ½—1stündigem Trocknen des Tetrahydrats in Filtrirpapier bei 60 bis 63° als hellrosafarbiges Pulver zurück, welches bei 70° beträchtlichen Verlust an H_2O erleidet und an der Luft H_2O bis zur Bildung des Tetrahydrats aufnimmt (Kusnetzoff, Ж. **30,** 741). — Wurde von Saunders (Am. **14,** 127) in Form glänzender monokliner Säulen, häufig Durchkreuzungszwillinge bildend, erhalten beim Eintragen von $MnCl_2$ in eine konz. Lsg. von LiCl oder in eine Lsg. von $MgCl_2$ in wässerigem Alk. oder verd. HCl, Abdampfen und Abkühlen. Verliert nach Saunders das erste Mol. H_2O bei 105—110°, das zweite bei höherer T. nur unter Zersetzung des Salzes.

$MnCl_2 + 4H_2O$. Das β-Hydrat scheidet sich aus der übersättigten Lsg. des α-Hydrats durch Impfen mit dem isomorphen Salze $FeCl_2 + 4H_2O$ aus. Es ist bei allen T. labil, demnach immer löslicher als das α-Salz. Das Tetrahydrat wandelt sich innerhalb seiner Lsg. bei 57,85° in das Dihydrat um, was in der Aenderung der Löslichkeit, der Dampfspannung und der Dichte bei dieser T. zum Ausdrucke gelangt (Dawson und Williams, O. **31,** 59). — Zerfällt bei 58° in ein rosafarbiges Pulver und Mutterlauge und schmilzt gegen die Angabe von Brandes (A. ch. [5] **22,** 563) auch bei 120° nicht vollständig. Das bei 58° erhaltene System ist bis —23° beständig und geht unterhalb dieser T. in Tetrahydrat zurück (Kusnetzoff l. c.).

$MnCl_2 + 6H_2O$ scheidet sich aus einer Lsg. der Zus. $MnCl_2 + 11{,}7H_2O$ bei —21° durch Impfen mit Kryst., welche aus gleicher Lsg. bei —37° entstanden sind, in 5 cm langen Kryst. aus. Eine Lsg.: $MnCl_2 + 10{,}35H_2O$ liefert bloss Spuren des Hexa- neben vorwiegendem Tetrahydrat, eine Lsg.: $MnCl_2 + 9{,}17H_2O$ bloss Tetrahydrat. Das Hexahydrat scheidet sich aus einer Lsg.: $MnCl_2 + 12H_2O$ selbst bei —48° nur schwierig aus. Bei —2° zerfällt es in Tetrahydrat und Mutterlauge (Kusnetzoff, Ж. **30,** 741).

$MnCl_2 . KCl + 2H_2O$, sehr weiche, zerfliessliche anscheinend trikline Kryst., scheidet sich beim Abkühlen einer heissen konz. mit KCl versetzten Lsg. von $MnCl_2$ aus (Saunders, Am. **14,** 127).

$MnCl_2 . 2RbCl + 2H_2O$, trikline Tafeln (Saunders l. c.).

$MnCl_2 . CsCl + 2H_2O$, triklin (Saunders l. c.).

$MnCl_2 . 2CsCl_2 + 2H_2O$, triklin (Saunders l. c.).

$MnCl_2 . 2NH_4Cl + 2H_2O$, gut ausgebildete monokline Kryst. (gemessen), aus heisser konz. Lsg. von $MnCl_2$ nach Zusatz von NH_4Cl und Abkühlen (Saunders, Am. **14,** 127). Das von Rammelsberg und Pickering beschriebene Doppelsalz (III, 255) konnte von Saunders nicht erhalten werden.

$MnCl_2 . 2MgCl_2 + 12H_2O$ (Saunders l. c.).

$MnCl_2$ bildet keine Doppelsalze mit LiCl, NaCl, Cu_2Cl_2, $CuCl_2$, $CoCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, wenn seine heisse konz. Lsg. mit den aufgezählten Chloriden versetzt und abgekühlt wird (Saunders l. c.).

Basisches Mangankupferchlorid $MnCl_2 . 2CuO . 6H_2O$ entsteht amorph bei Einwirkung von $Cu(OH)_2$ auf eine Lsg. von $MnCl_2$, grün mikrokrystallinisch in analoger Weise aus $Cu_4O_3(OH)_2$ (Mailhe, C. r. **133,** 126).

Manganichlorid und Mangantetrachlorid. Nach R. J. Meyer und Best (Z. anorg. Ch. **22,** 169) enthält Nicklé's (III, 255) grüne ätherisch salzsaure Lsg. von MnO_2 kein $MnCl_4$ (vergl. Rice, Proc. Ch. Soc. **1897/8,** Nr. 190, 53; Soc. **73,** 258), sondern $MnCl_3$, weil sie mit den Chlorhydraten organischer Basen (Pyridin und Chinolin) ausschliesslich Doppelchloride des $MnCl_3$ der Zus. $MnCl_3 . 2RHCl$ liefert. Dieselben Verbindungen entstehen auch aus der dunkelgrünen Lsg. des Manganoxyds in absolut alkoholischer HCl. Die absolut alkoholische HCl löst bei weitem mehr Mn_2O_3 bezw. MnO_2 als die ätherische HCl. Hingegen scheidet sich aus der durch Erh. von je 5 g $KMnO_4$ mit 150 ccm Eisessig bis zum Eintritte der stürmischen Reaktion entstehenden und das gut kryst. Acetat $3MnO_2 . Mn_2(C_2H_3O_2)_6$ enthaltenden Lsg. nach Einleiten von HCl das Doppelsalz $MnCl_4 . 2KCl$ aus, während nach Zusatz von Kaliumacetat und darauffolgendem kurzem Einleiten von HCl $MnCl_4 . MnCl_3 . 5KCl$, nach Sättigung mit HCl das von Neumann beschriebene Salz $MnCl_3 . 2KCl$ entsteht. Vom Ammoniumpermanganat aus vermochten in beschriebener Weise Meyer und Best nicht zu einheitlichen Verbindungen zu gelangen. $CsMnO_4$ liefert $MnCl_3 . 2CsCl$, $TlMnO_4$ jedoch nur TlCl.

Auch nach G. Neumann (M. **15,** 489) enthält die dunkelbraune Lsg. von MnO_2 in bei niedriger T. mit HCl und Cl ges. Salzsäure kein $MnCl_4$, sondern $MnCl_3$. Denn sie liefert beim Eintropfen von NH_4Cl bezw. KCl die zugehörigen Doppelchloride oder Salze der Mangantrichloridchlorwasserstoffsäure $(NH_4)_2MnCl_5$ und K_2MnCl_5 (siehe weiter unten).

Die Umwandlung von $MnCl_3$ in wässeriger Lsg. in $MnCl_2$ und Cl ist umkehrbar, die Geschwindigkeit der Bildung des $MnCl_3$ aus $MnCl_2$ jedoch gering (Rice, Proc. Ch. Soc. **1897/8**, Nr. **190**, 53; Soc. **73,** 258).

K_2MnCl_5 oder **$MnCl_3 + 2KCl$.** Darstellung analog der entsprechenden NH_4-Verbindung (Neumann l. c.).

$MnCl_3 . 2CsCl$, brauner kryst. sehr zersetzlicher Niederschlag (R. J. Meyer und Best l. c., siehe oben).

$(NH_4)_2MnCl_5$ oder **$MnCl_3 + 2NH_4Cl$** scheidet sich in violettbraunen Krystallmassen ab, wenn man reine konz. HCl in einer Kältemischung mit Cl sättigt, hierauf in der Flüss. unter steter Kühlung MnO_2 löst und schliesslich eine Lsg. von NH_4Cl hinzufügt. Die Existenz des Salzes spricht für die Richtigkeit der Ansicht von Pickering (III, 255) bezüglich Bildung von $MnCl_3$ aus MnO_2. Die Abscheidung von $MnCl_3$ aus obigem Ammoniumsalze durch konz. H_2SO_4 (siehe $PbCl_4$) gelang nicht (Neumann, M. **15,** 489).

$MnCl_4 . MnCl_3 . 5KCl$, dunkelbrauner krystallinischer Niederschlag (R. J. Meyer und Best l. c.), Darstellung siehe oben.

$MnCl_4 . 2KCl$, fast schwarzer krystallinischer Niederschlag (R. J. Meyer und Best l. c.), Darstellung siehe oben.

Mangan und Brom.

$MnBr_2 + 2H_2O$. (Lescoeur, A. ch. [7] 2, 78.)

$MnBr_2 + 4H_2O$ schmilzt bei 64,3° und scheidet hierbei ein wasserärmeres Hydrat als rosenrothes Pulver ab (Kusnetzoff l. c.; siehe auch Lescoeur l. c.).

$MnBr_2 + 6H_2O$ entsteht, wenn das Tetrahydrat auf seinen S. erh., die erhaltene Flüss. von dem entstandenen wasserärmeren Hydrate abfiltrirt und auf 0° abgekühlt wird (Kusnetzoff, Ж. **29**, 288, 330).

$MnBr_2 . 2MgBr_2 + 12H_2O$ (Saunders, Am. **14**, 127).

Mangan und Jod.

$MnJ_2 + 9H_2O$ scheidet sich durch Abkühlen einer Lsg. von entsprechender Konz. auf —20,5° langsam in Form von Täfelchen aus, auch aus einer nach $MnCl_2 + 8H_2O$ zusammengesetzten Lsg. bei —20° nach Impfung mit Kryst. des Enneahydrats. Schmilzt bei —9,3° ohne Abscheidung eines festen Dissociationsproduktes (Kusnetzoff, Ж. **32**, 290).

$MnJ_2 + 6H_2O$ scheidet sich in Form prismatischer, farbloser Säulen nach $MnJ_2 + 4H_2O$ aus, wenn eine bei 0° ges. Lsg. von MnJ_2 auf —5° abgekühlt wird. Zerfällt bei —2,7° in das Tetrahydrat und in die ges. Lsg. (Kusnetzoff l. c.; Lescoeur, A. ch. [7] **2**, 78).

$MnJ_2 + 4H_2O$, kleine Blättchen, siehe das vorhergehende Salz (Kusnetzoff l. c.; Lescoeur l. c.).

$MnJ_2 + 2H_2O$ (Lescoeur l. c.).

$MnJ_2 + H_2O$ (Lescoeur l. c.).

$MnJ_2 . 2HgJ_2 + 6H_2O$ scheidet sich beim Stehen einer bei Wasserbad-T. ges. Lsg. von HgJ_2 in konz. Lsg. von MnJ_2 im Exsiccator in gelblichen Prismen aus, welche ebenso wie die dunkelbraune Mutterlauge durch H_2O leicht unter Abscheidung von HgJ_2 zersetzt werden. Löst sich unverändert in Alk. und in Aceton. Liefert beim Glühen an der Luft Mn_3O_4 (Dobroserdow, Ж. **32**, 742).

Jodat aus Mangandioxyd. Mangandioxydhydrat, entstanden durch Einwirkung von $KMnO_4$ auf ein Manganosalz, löst sich beim Kochen mit einer konz. Lsg. von reiner HJO_3 zu einer dunkelbraunen Flüss., aus welcher sich das entstandene Jodat nicht isoliren lässt (A. Berg, C. r. **128**, 673).

$(KJO_3)_2 . Mn(JO_3)_4$. Mangandioxydhydrat wird mit etwas mehr als 3MG . HJO_3 und einem Ueberschuss von KJO_3 in wässeriger Lsg. einige Minuten erh. und das ausgeschiedene Krystallpulver schnell an der Pumpe abfiltrirt und gewaschen. Violettbraune würfelige Kryställchen von geringer Wirkung auf polarisirtes Licht (A. Berg l. c.).

$(NH_4JO_3)_2$. $Mn(JO_3)_4$ wird ähnlich dem vorhergehenden Salze gewonnen. Ziegelrothes Krystallpulver (A. Berg l. c.)

$Ba(JO_3)_2$. $Mn(JO_3)_4$, gelbbraune Kryst. (A. Berg l. c.)

$Mn_2(JO_3)_6 = Mn(JO_3)_2 . Mn(JO_3)_4$, feine graublaue Nadeln oder violettbraune Kryst. (A. Berg l. c.).

Mangan und Fluor.

Manganofluorid $MnFl_2$ wird amorph erhalten durch Einwirkung von wässeriger HFl und von HFl-Gas auf Mn, von wässeriger HFl auf $MnCO_3$ und durch Zersetzung von $MnSiFl_6$ durch Erh. Wird krystallisirt gewonnen durch Zusammenschmelzen von 220 g wasserfreiem $MnCl_2$ mit 160 g $MnFl_2$, langsames Abkühlen der Schmelze, Extrahiren mit H_2O, verd. Essigsäure, H_2O. Rosenfarbige Prismen, SG. 3,98, S. 856, unlösl. in H_2O, Alk., Ae., lösl. in schmelzendem $MnCl_2$. Wird von 400° ab von O oxydirt, bei 1000° vollständig in Mn_3O_4 übergeführt. Liefert bei längerem Kochen mit H_2O ein Manganooxyfluorid, bei Einwirkung von Wasserdampf bei 1200—1300° MnO, von H_2S bei derselben T. grünes kryst. MnS. Ist in flüss. NH_3 sehr wlösl., addirt jedoch NH_3 unter Bildung von **$3MnFl_2 . 2NH_3$**. Ist llösl. in konz. HCl und HNO_3 und geht beim Kochen mit Natron- oder Kalilauge in Manganoxyd, beim Schmelzen mit KOH und KNO_3 oder $KClO_3$ in K_2MnO_4 über (Moissan und Venturi, C. r. **130,** 1158).

Manganifluorid $MnFl_3$ aus $MnFl_2$ durch Aufnahme von Fl, welche leicht von statten geht (Moissan und Venturi, C. r. **130,** 1158), auch durch Einwirkung von Fl auf Mn, $MnCl_2$ und besonders MnJ_2. SG. 3,54; zerfällt beim Erh. in $MnFl_2$ und Fl und gibt an andere Substanzen leicht ein Drittel seines Fl ab; bildet mit wenig H_2O einen dunklen Niederschlag und eine rothe, allmählich rosig werdende Lsg., indem sich $MnFl_2$, ein Manganoxydhydrat und HFl bildet, und zwar in verschiedenen Verhältnissen je nach der Menge des H_2O (Moissan, C. r. **130,** 622).

Kaliumfluormanganit $MnFl_6K_2$ erhielten Weinland und Lauenstein (Z. anorg. Ch. **20,** 40) durch Auflösen von durch Kochen einer Lsg. von $KMnO_4$ im CO_2-Strome gewonnenem Kaliummanganit in HFl unter Zusatz von KFl und Umkryst. des Produktes aus HFl, mit $KMnO_4$ vermengt und Si-haltig aus einer Lsg. von $KMnO_4$ in 40%iger HFl beim Erkalten, eventuell nach entsprechender Konzentration. Kleine, goldgelbe, durchsichtige, sechsseitige Täfelchen; hinterlässt nach dem Erh. Mn_3O_4 und KFl; wird von Alkalien und deren Karbonaten langsam bei gew. T., rascher in der Siedehitze in hydratisches MnO_2 und Alkalifluorid übergeführt, liefert mit HCl in der Kälte eine tiefdunkelbraune Lsg., beim Erh. Cl, mit konz. H_2SO_4 bei gew. T. eine dunkelbraune Lsg. und HFl, beim Erw. neben HFl O_2 und O_3 und eine violette Flüss.; HNO_3 bildet, ohne Mn zu lösen, MnO_2 und HFl; H_3PO_4 löst braunroth, 40%ige HFl dunkelbraun, verd. HFl gelb, Eisessig gar nicht; verd. Essigsäure bildet hydratisches MnO_2; oxydirt Oxalsäure in wässeriger Lsg. zu CO_2, zersetzt H_2O_2, entfärbt Indigolsg.

Natriumfluormanganit vermochten Weinland und Lauenstein nach den bei den analogen K- und Rb-Verbindungen beschriebenen Methoden nicht zu erhalten.

Rubidiumfluormanganit $MnFl_6Rb_2$, durch Lösen von hydratischem MnO_2 in 40%iger HFl unter Zusatz von RbFl erhalten, gleicht dem analogen K-Salze (Weinland und Lauenstein, Z. anorg. Ch. **20,** 40).

Ammoniumfluormanganit scheint zu existiren, konnte jedoch von Weinland und Lauenstein (l. c.) nicht frei von K gewonnen werden.

Mangan und Schwefel.

Manganosulfid MnS. Das bei Luftabschluss aus ammoniakalischer Lsg. durch H_2S gefällte und ebenso filtrirte und gewaschene, bei 70° in CO_2 getrocknete und mit CS_2 extrahirte fleischrothe Mangansulfür ist nach MnS zusammengesetzt. $SG._{17}$ 3,25 und 3,55, letztere Zahl wahrscheinlich richtiger. Unter dem Mikroskop kleine durchsichtige Kryst. Das rothe Sulfür verwandelt sich unter frischbereiteter Lsg. von $(NH_4)_2S$ im Verlaufe von 9 Tagen vollständig in das grüne Sulfür, ohne seine Zusammensetzung zu ändern. Auch dieses ist mikrokrystallinisch. Die grüne Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von H_2S auf eine ammoniakalische Mn-Lsg. bei 0° und durch ½stündiges Erh. des rothen Sulfürs in CO_2 auf 320° unter einem Gewichtsverluste von bloss 0,21%. SG. der grünen Verbindung 3,74—3,63 (Antony und Domini, G. **23,** I, 560). — Villier (C. r. **120,** 322) bestätigt die Beobachtung Geuther's (III, 261) bezüglich des Krystallinischwerdens von amorphem MnS bei niedriger T. Er erreicht diese Umwandlung durch Gefrierenlassen einer sehr verd. Lsg. von $MnCl_2$, in welcher das Sulfür durch Zusatz eines sehr geringen Ueberschusses von NH_4SH gefällt worden war. Der krystallinisch gewordene Niederschlag befindet sich in der Mitte der Eismasse. Villier führt die Krystallbildung auf den grossen Druck während des Gefrierens zurück.

Manganosulfit $MnSO_3 + H_2O$ entsteht durch Zersetzung von Manganoanilindisulfit durch kochendes H_2O (Denigès, Bl. [3] **7,** 569). — $MnSO_3 + 3H_2O$ erhielt Denigès (l. c.) durch Mischen einer mit 2 ccm Essigsäure versetzten Lsg. von 100 g Manganosulfat in 1000 ccm H_2O mit einer Lsg. von 100 g Na_2SO_3 in 1000 ccm H_2O in der Kälte. — Manganosulfit bildet sich auch neben Manganodithionat und Manganosulfat bei Einwirkung von SO_2 auf eine kochende Aufschlämmung von MnO_2 in H_2O nach: $2MnO_2 + 3H_2SO_3 = Mn_2(SO_3)_3 + 3H_2O + O$; $Mn_2(SO_3)_3 = MnSO_3 + MnS_2O_6$; $MnSO_3 + O = MnSO_4$ (Jul. Meyer, B. **34,** 3606).

Manganosulfat. $\mathbf{MnSO_4 + 7H_2O}$ kryst. aus H_2O unter 0°, $\mathbf{MnSO_4 + 5H_2O}$ in $CuSO_4$-ähnlichen Formen bei 15—20°, $\mathbf{MnSO_4 + 4H_2O}$ bei 25—31° in rhombischen Prismen, bei 35—40° daneben auch zu einem geringen Antheile in briefcouvertähnlichen monoklinen Kryst. $\mathbf{MnSO_4 + H_2O}$ entsteht aus den vorhergehenden Hydraten durch Verwitterung,

verliert sein H_2O erst oberhalb 280°. Andere Hydrate als die mit 7, 5, 4, 1 Mol. H_2O konnten nicht erhalten werden (Schieber, M. **19,** 280).

Ueber die Umwandlung der Manganosulfathydrate in einander und über die Löslichkeit des $MnSO_4$ Linebarger (Am. **15,** 225), Cotrell (Journ. of Physic. Ch. **4,** 637), Th. W. Richards und F. R. Froprie (Am. **26,** 75).

Wasserfreies Manganoammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4 . MnSO_4$ aus $(NH_4)_2SO_4 . MnSO_4 + 6H_2O$, $SG._{14} = 2{,}56$ (Lepierre, C. r. **120,** 924).

Wasserfreies Manganiammoniumsulfat $(NH_4)_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3$, $SG._{11}$ 2,40, unlösl. in H_2SO_4, Ae., Benzol; zersetzt sich beim Erh. nach: $(NH_4)_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3 = O + SO_3 + 2(NH_4)_2SO_4 . MnSO_4$ (Lepierre, C. r. **120,** 924).

Cäsiummanganalaun $Cs_2SO_4 . Mn_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ erhielt Piccini (Z. anorg. Ch. **17,** 354; **20,** 12), indem er eine Lsg. von je 1 g $MnSO_4 + 7H_2O$ und Cs_2SO_4 in 15 ccm verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 : 3 Vol. H_2O) in einem als Anode dienenden Platintiegel elektrolysirte, wobei ein mit Pergamentpapier verschlossener und mit derselben verd. H_2SO_4 gefüllter Platintubus als Kathode diente. Stromstärke = 50 Milliamp. oder auch mehr, T. nicht höher als 15°. Die Elektrolyse soll unter häufigem Rühren nur so weit getrieben werden, dass alles Mn in Mn_2O_3 umgewandelt ist. Hierbei scheidet sich der Alaun als kryst. korallenrothes Pulver ab. Zweckmässiger wird $MnSO_4$ — 1 g des Heptahydrats in 10 ccm verd. H_2SO_4 oben angegebener Konz. — für sich zu Manganisulfat elektrolysirt, hierauf Cs_2SO_4 — 1 g in 5 ccm obiger verd. H_2SO_4 — hinzugefügt und krystallisiren gelassen. Die Kryst. des Alaunes gehören dem pentagonal-hemiëdrischen Systeme (Bartalini) an, werden von H_2O und verd. Säuren sofort unter Abscheidung von Mn_2O_3 zersetzt, von mit 3 Vol. H_2O verd. H_2SO_4 mit weinrother, von HNO_3 mit gelber Farbe gelöst und in letzterer Lsg. allmählich unter Ausscheidung eines braunen Niederschlages zersetzt. Konz. HCl löst braungelb und entwickelt Cl unter beim Erw. rascher Entfärbung. Der Alaun schmilzt bei 40° in seinem Krystallwasser, welches bei höherer T. unter tiefer gehender Zersetzung des Salzes entweicht. — Entsteht aus einer Mischung einer Lsg. von Manganiacetat in verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 : 3 Vol. H_2O) mit einer Lsg. von Cs_2SO_4 in grösseren granatrothen oder kleineren korallenrothen Kryst.; zersetzt sich schon bei gewöhnlicher T. (Christensen, Z. anorg. Ch. **27,** 321).

Rubidiummanganalaun, ähnlich wie das vorhergehende Salz dargestellt, konnte wegen seiner grossen Zersetzlichkeit von der Mutterlauge nur bei der T. des festen CO_2 getrennt werden (Christensen l. c.).

Kalium- und **Ammoniummanganalaun** vermochte Christensen (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Förhandlinger **1896,** 94; Z. anorg. Ch. **27,** 321; Ch. Z. **20,** Rep. 154) nicht zu erhalten und Howe und Neal (Journ. Am. Ch. Soc. **1896**) konnten auf elektrolytischem

Wege überhaupt keine Manganalaune darstellen. Nach dem Verfahren von Mitscherlich werden Doppelsulfate von geringerem H_2O-Gehalte gewonnen.

Mangan und Selen.

Manganoselenid MnSe, durch H_2Se aus einer Lsg. von Manganoacetat, kryst. durch Schmelzen des gefällten Selenids bei hoher T. und durch Reduktion von Manganseleniat mittelst Kohle im elektrischen Ofen. Kubische Kryst., SG. 5,59, sehr leicht zersetzlich durch verd. Säuren, wird von kochendem H_2O etwas verändert. Durch Einwirkung von H_2Se auf $MnCl_2$ bei Rothglut entsteht prismatisches MnSe (Fonzes-Diacon, C. r. **130,** 1025; Bl. [3] **23,** 503).

Manganoxyselenid entsteht durch Reduktion von $MnSeO_4$ durch H bei hoher T. Grünes Pulver, verbrennt in O unter Bildung von SeO_2 (Fonzes-Diacon, C. r. **130,** 1025; Bl. [3] **23,** 503).

Mangan und Stickstoff.

Pentamangandinitrid Mn_5N_2, $\begin{matrix} Mn \\ Mn \end{matrix}\!\!>\!N-Mn-N\!<\!\!\begin{matrix} Mn \\ Mn \end{matrix}$, erhielt Prelinger (M. **15,** 391) sowohl aus feinem Mn-Pulver als auch aus Mn-Amalgam durch Glühen in N. Es besitzt matten Metallglanz und $SG._4^0$ 6,58—6,68, bildet, in H erh., NH_3, in H_2S erh., $(NH_4)_2S$, reagirt mit einer Lsg. von NH_4Cl nach:

$$Mn_5N_2 + 20\,NH_4Cl = 5\,MnCl_2\,.\,2\,NH_4Cl + 12\,NH_3 + 2\,H_2,$$

liefert mit H_2O, Alkalilsgn., schmelzenden Alkalien NH_3, wird von verd. HNO_3, konz. und verd. HCl, Königswasser, verd. und konz. Essigsäure, verd. und konz. H_2SO_4, von letzterer unter Entwickelung von SO_2, von konz. HNO_3 unter Bildung von NO, angegriffen. Wird durch Glühen in NH_3 in Mn_3N_2 umgewandelt.

Trimangandinitrid Mn_3N_2, $Mn{=}N{-}Mn{-}N{=}Mn$, entsteht aus feinpulverigem Mn oder Mn-Amalgam durch Glühen in NH_3. Zeigt lebhafteren Metallglanz wie Mn_5N_2, verhält sich gegen H, H_2S und KOH ähnlich wie dieses, wird von konz. HCl nur im Kontakt mit Pt gelöst und von den bei Mn_5N_2 genannten sonstigen Agentien träger angegriffen als dieses. Geht beim Glühen in N in Mn_5N_2 über (Prelinger, M. **15,** 319).

Manganonitrat. $Mn(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ schmilzt bei 25,8°, $Mn(NO_3)_2 + 3\,H_2O$ bei 35,5°. Die Löslichkeitskurven beider Hydrate schneiden sich bei etwa 25°. Der Schnittpunkt der Eiskurve mit der Kurve des Hexahydrates liegt bei — 30°. Es ist möglich, dass hier die Eiskurve von der Kurve eines wasserreicheren Hydrates — wahrscheinlich $Mn(NO_3)_2 + 9\,H_2O$ — geschnitten wird.

Löslichkeit.

Hydrat	Temperatur	Prozente der Lsg. an $Mn(NO_3)_2$	Mol. H_2O auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$
	— 20	42,29	13,57
	— 26	43,15	13,11
	— 21	44,30	12,50
	— 16	45,52	11,91
	— 5	48,88	10,40
	0	50,49	9,75
	+ 11	54,50	8,31
$Mn(NO_3)_2 + 6H_2O$	+ 18	57,33	7,40
	+ 25,8	62,37	6,00 S.
	+ 25,5	65,92	5,35
	+ 27	65,66	5,21
	+ 29	66,99	4,90
	+ 30	67,38	4,82
$Mn(NO_3)_2 + 3H_2O$	+ 34	71,31	4,01
	+ 35,5	76,82	3,00 S.

Werthe der Gefrierpunktskurve.

Temperatur	— 15,5	— 20	— 30°
Prozente der Lsg. an $Mn(NO_3)_2$ . .	29,30	32,98	41,70
Mol. H_2O auf 1 Mol. $Mn(NO_3)_2$.	24,01	20,20	13,91

(R. Funk, B. **32,** 100).

Mangan und Phosphor.

Manganophosphid Mn_3P_2, durch Erh. von $MnCl_2$ und P in getrennten Schiffchen in H bis zur Rothglut; feine, stark lichtbrechende Nadeln, lösl. in Königswasser, wird von HNO_3 nicht angegriffen, beim Erh. langsam oxydirt (Granger, C. r. **124,** 190).

Manganapatit von Vestana, Krystallmessungen (Weibull, Geologisk Föreningens i Stockholm Förhandlinger **20,** 57; Z. Kryst. **32,** 612).

Monomanganophosphat $Mn(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$, wird in wässeriger Lsg. bei 100° bis zu einem Gehalte von 20 Theilen des Salzes in 100 Theilen H_2O in dem Maasse stärker (zu Trimanganophosphat, Erlenmeyer und Heinrich, A. **190,** 191) zersetzt, als die Konz. steigt, und umgekehrt, wenn die Konz. grösser ist als 20 : 100. Bei 0° wird die Zersetzung (zu Dimanganoorthophosphat, I, 271) um so stärker, je weniger H_2O zugegen; bei sehr geringer Konz., z. B. 1 : 100, findet Lsg. ohne Zersetzung statt (Viard, C. r. **129,** 412; Bl. [3] **21,** 802).

Manganiorthophosphat erhielt Christensen (Oversigt over Videnskabernes Selskabs Förhandlinger **1896,** 94; Ch. Z. **20,** Rep. 154) durch Oxydation einer Lsg. von Manganosulfat bei Gegenwart von Orthophosphorsäure und etwas Essigsäure mittelst $KMnO_4$ in der Wärme.

$\mathbf{Mn_4P_6O_{21} + 14H_2O}$ nach V. Anger (C. r. **133,** 94) anscheinend ein **Manganipyrophosphat** (?), wird erhalten, indem man die durch Erh.

von 30 g $Mn(NO_3)_2$ mit 100 g H_3PO_4 von 60° Bé. auf 210° gewonnene Lsg. auf 1000 ccm mit H_2O verd., ½ Vol. 95%igen Alk. hinzufügt und auf dem Wasserbade bei 60—70° stehen lässt, wobei sich das Salz in chamoisfarbigen, rautenförmigen Blättchen ausscheidet. Gibt mit H_2SO_4 eine violette Lsg., welche beim Verdünnen roth wird. Die violette Lsg. in H_3PO_4 scheidet unter gleichzeitiger Entfärbung ein grauweisses, wahrscheinlich mit Christensen's (J. pr. [2] **28,** 20) neutralem Phosphate $MnPO_4 + H_2O$ identisches Salz ab. Die violette Lsg. wird durch Alkali- und Erdalkaliacetate gefällt. Ein ähnliches Salz $Mn_4P_6O_{21} + 8H_2O$ hatte schon vorher Herrmann (P. A. **105,** 289) dargestellt.

Saures Manganipyrophosphat $MnHP_2O_7$ oder $Mn_2(HP_2O_7)_2$ erhielt Schjerning (J. pr. [2] **45,** 515) durch Eintragen von so viel Manganiorthophosphat in auf 220—230° erh. Orthophosphorsäure, als sich darin leicht löst, Abgiessen vom Ungelösten und weiteres 6—8stündiges Erh. auf 230° als penséefarbiges krystallinisches Salz (vergl. Christensen III, 273).

Kaliummanganipyrophosphat $MnKP_2O_7$, aus dem vorhergehenden Salze durch Eintragen in geschmolzenes KNO_3 (Schjerning l. c.).

Manganonatriummetaphosphat $MnNa(PO_3)_3$, farblos, krystallinisch, in H_2O unlösl., entsteht beim Glühen eines Gemenges von Manganiorthophosphat mit Phosphorsalz und Orthophosphorsäure (Schjerning, J. pr. [2] **45,** 515).

Manganimetaphosphat $Mn(PO_3)_3$, roth, krystallinisch, entsteht durch längeres Erh. der Schmelzlsg. von Manganiorthophosphat in Orthophosphorsäure (Schjerning l. c.). V. Anger (C. r. **133,** 94) erhielt das Salz durch Erh. und Rühren eines Gemenges von 200 g P_2O_5 mit 100 g Mangandioxydhydrat bis zum Festwerden und Schlämmen des Produktes.

Manganotrimetaphosphat $Mn_3[(PO_3)_3]_2 + 11H_2O$, aus $MnCl_2$; kleine weisse Kryst.; elektrische Leitfähigkeit: $\lambda_{2048} = 111{,}7$, $\lambda_{32} = 336$ (Wiesler, Z. anorg. Ch. **28,** 177).

Manganosulfophosphat $Mn_3(PS_4)_2$, aus P_2S_5 und auf trockenem Wege bereitetem MnS; grüne Krystallschuppen, in schiefer Beleuchtung silberglänzend; fühlt sich specksteinartig-fettig an und färbt die Haut grünlich; brennt ohne zu schmelzen unter Hinterlassung eines weissen Rückstandes und Entwickelung von SO_2. Bei Luftabschluss geglüht, dissociirt das Salz zu MnS und P_2S_5. Sonstiges Verhalten analog dem des K-Salzes derselben Säure (Glatzel, Z. anorg. Ch. **4,** 186).

Mangan und Kohlenstoff.

Mangankarbid. Das Karbid Mn_3C von Troost und Hautefeuille (III, 274) entsteht auch durch 5 Minuten langes Erh. von Manganoxyd mit 0,25 seines Gewichtes Zuckerkohle im Kohlenrohre mittelst eines elektrischen Stromes von 350 Amp. und 50 Volt. — Ein Karbid gleicher Zusammensetzung entsteht beim Schmelzen von $MnCl_2$

mit Calciumkarbid (L. M. Bullier und La Société des carbures métalliques, D.R.P. 118177; Ch. C. **1901,** I, 604). $D._{17}$ 6,89; wird von H_2O ohne Bildung fester oder flüss. Kohlenwasserstoffe nach

$$Mn_3C + 6H_2O = 3Mn(OH)_2 + CH_4 + H_2$$

zersetzt (Moissan, C. r. **122,** 421; A. ch. [7] **9,** 302; vergl. Moissan, ibid. **116,** 349).

Mangankarbid wird bei den höheren T. des elektrischen Ofens zersetzt; die Dissociations-T. liegt niederer als die Verflüchtigungs-T. des C (Gin und Leleux, C. r. **126,** 749). Erklärung der Bildung von CH_4 und H aus Mn_3C und H_2O (Berthelot, C. r. **132,** 281). — Die Bildungswärme des Mn_3C, C als Diamant angenommen, beträgt 10,4 Cal. (Le Chatelier, C. r. **122,** 80).

Künstlichen **Manganspath** in winzigen Kryst. hat de Schulten (Bl. Soc. Minéral. **20,** 195) dargestellt.

Die Bildungswärme des **$MnCO_3$** (Mineral) aus MnO und CO_2 beträgt 27,6 Cal., demnach bedeutend mehr als die des gefällten $MnCO_3$ (Le Chatelier, C. r. **122,** 80).

Kaliummanganocyanid $K_4Mn(CN)_6 + 3H_2O$ scheidet sich nach dem Erkalten aus, wenn zu einer auf dem Wasserbade erwärmten Lsg. von 25 g 98%igem KCN in 50 ccm H_2O eine Lsg. von 15 g Manganacetat in 90 ccm H_2O hinzugefügt und der entstandene Niederschlug durch Zusatz von 25 g KCN und Erwärmen gelöst wird. Dunkelviolette quadratische Tafeln. Wird von H_2O momentan zu KCN und $KMn(CN)_3$ zersetzt (P. Straus, Z. anorg. Ch. **9,** 6).

Kaliumcupromanganocyanid $K_2Cu_2Mn(CN)_6$, aus einer Lsg. von $Cu_2(CN)_2 . 6KCN$ auf Zusatz einer zur vollständigen Umsetzung nicht ausreichenden Menge von Manganacetat neben einem geringen Niederschlage von Manganocyanid, von welchem vor Abscheidung des Hauptproduktes abfiltrirt wird; weisse würfelförmige Kryst., scheinbar isomorph mit Messner's Kaliumcuproferrocyanid (P. Straus l. c.).

Natriumcupromanganocyanid $N_2Cu_2Mn(CN)_6$, dargestellt wie das analoge K-Salz, vierseitige Prismen, gegen H_2O verhältnissmässig beständig (P. Straus l. c.).

Ammoniumcupromanganocyanid $(NH_4)_2Cu_2Mn(CN)_6$, aus dem analogen K-Salze durch Umsetzung mit NH_4NO_3; sechsseitige Prismen (P. Straus l. c.).

Kaliummanganicyanid $K_3Mn(CN)_6$. 40 g 98%iges KCN werden auf dem Wasserbade gelöst und in mehreren Portionen 15 g Manganiphosphat und hierauf behufs Lsg. des entstandenen Niederschlages noch 20 g KCN eingetragen. Rothbraune Nadeln, aus einer 10%igen Lsg. von KCN umzukrystallisiren und zur Befreiung von KCN nach gestörter Kryst. mit Alk. zu digeriren (P. Straus l. c.). Zersetzt sich bereits bei gew. T.; monoklin (Lehmann, Inaug.-Dissert. Berlin 1898, Krystallmessung: O. Tietze, N. Jahrb. f. Mineral. **12,** Beil.-Bd. 1—51).

Mangan und Silicium.

Mangansilicid Mn_2Si entsteht bei Glühhitze durch Einwirkung von Si auf Mn oder Manganoxyd oder durch Wechselwirkung von C und einem Gemenge von SiO_2 und Manganoxyd; metallglänzend, vollkommen krystallinisch, $SG.^{15}$ 6,6, im Reverberirofen schmelzend; bildet mit Fl bei gew. T. $SiFl_4$, reagirt auf Fl beim Erh. unter Verbrennungserscheinungen, wird bei 500° heftig von Cl, weniger heftig von Br und J, von H_2O nicht bei gew. T., wohl aber bei Rothglut unter Bildung von SiO_2 angegriffen, von konz. wässerigen und von geschmolzenen Alkalien energisch zersetzt, durch verd. Säuren in Manganosalze und gallertige SiO_2 übergeführt (Vigouroux, C. r. **121**, 771).

Mangansilicid mit 30—40 % Si erhielt Warren (Ch. N. **78**, 318) durch Erh. eines beliebigen Manganoxyds mit überschüssigem graphitförmigen Si bis zur Weissglut. Es ist weiss, sehr hart und spröde und wird nur von HFl angegriffen.

$\mathbf{Mn_3H_2(SiO_3)_4 + H_2O}$ oder HO—SiO—O—Mn—O—SiO—O—Mn—O—SiO—O—Mn—O—SiO—OH + H_2O, **Agnolith**, ist nach Breusing (N. Jahrb. f. Mineral. **13**, Beil.-Bd. 265) der Hauptbestandtheil von Breithaupt's **Manganocalcit**, welcher Name zu streichen und für ein derzeit unbekanntes Mineral, in welchem Mn : Ca = 1 : 1 wäre, zu reserviren ist.

Die Bildungswärme des $MnSiO_3$ (MnO, SiO_2) beträgt 5,4 Cal. (Le Chatelier, C. r. **122**, 80).

Mangan und Kalium.

Wasserhaltige Kaliummanganite. Rousseau (C. r. **114**, 72) erhielt $16MnO_2 . K_2O . 6H_2O$ in schwarzen Blättchen, $MnO_2 . K_2O . 3H_2O$ im grösseren schwarzen Blättchen oder $32MnO_2 . K_2O . 10H_2O$ im Rückstande, je nachdem er K_2MnO_4 mit K_2CO_3 und KCl auf 600°, 800° oder höher als 1000° erh., wobei er jedesmal die erhaltene Schmelze mit H_2O auslaugte. Zwischen 800—1000° entstand dieselbe Verbindung wie bei 600°.

Kaliummanganat. Die Wechselwirkung von K_2MnO_4 und S erfolgt bei Gegenwart von H_2O nach $2K_2MnO_4 + 5S + 2H_2O = Mn_2O_3 . H_2O + 2K_2S_2O_3 + H_2S$ (?) (Senderens, Bl. [3] **7**, 511).

Uebermangansaures Kalium. Darstellung. Da die Umwandlung von festem Kalium- oder Natriummanganat in Permanganat durch CO_2 nur schwierig erfolgt, lassen Brock und Hurter (J. S. J. **13**, 394) die Einwirkung mit gutem Erfolge bei Gegenwart von 20 % H_2O in rotirenden, mit Rührern versehenen Zylindern erfolgen. — $KMnO_4$ bildet sich elektrolytisch, wenn ein Strom von 2 Volt und darüber durch Kalilauge mit Mn oder Ferromangan als Anode und porösem CuO an der Kathode geleitet wird; dabei setzt sich das Fe als $Fe(OH)_3$ ab, ohne das $KMnO_4$ zu verunreinigen (Lorenz, Z. anorg. Ch. **12**, 393).

Eigenschaften. *Molekulare elektrische Leitfähigkeit:*

$$\mu_{1024} - \mu_{32} = \Delta = 10{,}0,\ \mu_{\infty} = 127{,}5$$

(Bredig, O. **12**, 233; **13**, 217; E. Franke, O. **16**, 475; vergl. Bouty, A. ch. [6] **3**, 446).

Freiwillige Zersetzung. Eine Lsg. mit 5 g $KMnO_4$ im Liter verringerte nach Oddy und Cohen (J. S. J. **9**, 17) während 4 Monaten ihren Gehalt an $KMnO_4$ um 2%, gleichgültig, ob die Lsg. belichtet wurde oder nicht. Nach Grützner (Arch. Pharm. **230**, 321) hielt sich jedoch sowohl in einer mit Pergamentpapier überbundenen Glasstöpselflasche, als auch in einer mit Kautschukstöpsel versehenen Spritzflasche im zerstreuten Tageslichte oder im Dunkeln gehaltene Lsg. mit 0,1% $KMnO_4$ 1 Jahr, mit 0,3% 1½ Jahre unverändert. Nach Morse, Hopkins und Walker (Am. **18**, 401) ist eine durch Asbest filtrirte Lsg. von $KMnO_4$ im zerstreuten Tageslichte oder im Dunkeln haltbar, wird jedoch in direktem Sonnenlichte ziemlich rasch zersetzt. Ist MnO_2 in der Lsg. suspendirt, so erfolgt auch bei schwächerer oder mangelnder Beleuchtung Zersetzung und wird die Reduktion im direkten Sonnenlichte stark beschleunigt. Hierbei werden $^3/_5$ des wirksamen O in freiem Zustande entbunden. Die Zersetzung der freien $HMnO_4$ erfolgt in Gegenwart von MnO_2 nach $2HMnO_4 = H_2O + 2MnO_2 + 3O$.

Zersetzung durch höhere Temperatur. $KMnO_4$ zersetzt sich bei 200° vorerst in Manganat und MnO_2, bei längerem Erh. infolge von Wechselwirkung beider zu Manganit und freiem Alkali (Rousseau, C. r. **112**, 525). — Bei der T. der Bunsenflamme zersetzt sich $KMnO_4$ in einer Glasröhre ziemlich genau nach:

$$10KMnO_4 = 3K_2MnO_4 + 7MnO_2 + 6O_2 + 2K_2O$$

(Rudorf, Z. anorg. Ch. **27**, 58).

Zersetzung durch H. Vergl. S. 106 und 110.

Zersetzung durch HCl unter dem Einflusse von Katalysatoren, Wagner (O. **28**, 33).

Zersetzung durch leicht oxydable Substanzen in neutraler oder alkalischer Lsg. Der durch die reduzirende Wirkung von Na_2SO_3, $Na_2S_2O_3$, KJ, K_3AsO_3, Aethyl- und Amylalkohol, Glycerin, Aceton, Oxalsäure auf neutrale und auf alkalische Lsgn. von $KMnO_4$ entstehende Niederschlag hat je nach der Art des Reduktionsmittels, der Alkalinität der Lsg. und der Reaktions-T. verschiedene Zusammensetzung und besteht wahrscheinlich in von Fall zu Fall verschiedenen Gemengen von Manganoxyden mit mehr oder weniger Kaliummanganit. Irgend eine Gesetzmässigkeit bezüglich der Zusammensetzung dieser Produkte ist nicht ersichtlich. Bei Reduktion von neutraler verd. Lsg. des $KMnO_4$ (1 : 100) wurde eine im auffallenden Lichte trübe, im durchfallenden Lichte klare kaffeebraune Flüss. erhalten, welche vermuthlich Kaliummanganit in kolloidaler Lsg. enthält (Gröger, Ch. Z. **18**, 743).

S wirkt nach: $2KMnO_4 + S + 2H_2O = 2H_2MnO_3 + K_2SO_4$ (Senderens, Bl. [3] **7**, 511).

Zersetzung durch MnO_2. Eine Lsg. von $KMnO_4$ wird im Dunkeln oder im zerstreuten Tageslichte durch suspendirtes MnO_2 reduzirt, wobei

sich, oft schon bei gew. T. sichtbar, rascher in der Wärme, O entwickelt (siehe oben). Wird zu Manganosulfatlsg. das Doppelte der zu dessen Umwandlung in MnO_2 nöthigen Menge einer Lsg. von $KMnO_4$ hinzugefügt, so ist bei der T. des kochenden Wasserbades die Reduktion des Ueberschusses unter Entbindung von 3/5 des aktiven O in 2—5 Stunden beendigt. Unmittelbar nach Eintritt der Entfärbung ist der entstandene Niederschlag nach MnO_2 zusammengesetzt. Bei weiterem Erh. auf dem Wasserbade verliert er etwas O, um es bei Einwirkung von $KMnO_4$ wieder aufzunehmen. Bei der Reduktion von neutraler Lsg. des $KMnO_4$ durch MnO_2 bindet das entstehende und vorhanden gewesene Peroxyd das gesammte K, so dass die Lsg. keine alkalische Reaktion annimmt. Angesäuerte Lsgn. des Permanganats werden 8- bis 20mal so rasch reduzirt wie neutrale nach:

$$2HMnO_4 = 2MnO_2 + H_2O + 3O$$

(Morse, Hopkins und Walker, Am. **18,** 401). Die bei der Oxydation von H durch angesäuerte Lsgn. von $KMnO_4$ (siehe S. 106) stattfindende Bildung von freiem O lässt sich durch die Einwirkung des hierbei entstehenden MnO_2 auf das Permanganat erklären (Morse und Reese, Am. **20,** 521), ebenso die Bildung von O bei der Einwirkung saurer Lsgn. von $KMnO_4$ auf CO. — Nach H. Hirtz und V. Meyer (B. **29,** 2828) entwickelt MnO_2 nur in neutraler, nicht in saurer Lsg. von $KMnO_4$ O. Vergl. Morse und Reese (Am. **20,** 521).

Nach Morse (B. **30,** 48) scheint sich bei der Reduktion von $KMnO_4$ durch MnO_2 eine homologe Reihe von Manganoxyden:

$$MnO + 5MnO_2,\ MnO + 10MnO_2,\ MnO + 15MnO_2$$

zu bilden und bietet die Einwirkung von PbO_2 auf $KMnO_4$ bei Gegenwart von HNO_3 ein bequemes Mittel zur Darstellung von O:

$$2HMnO_4 + 3PbO_2 = 3O_2 + H_2O + 2MnO_2 + 3PbO.$$

Vergl. auch Morse und Reese (Am. **20,** 521; Morse und Byers, ibid. **23,** 313).

Mangan und Natrium.

Wasserhaltige Natriummanganite der Zusammensetzung $16MnO_2 . Na_2O . 5H_2O$, schwarze, mikroskopische Nadeln, $24MnO_2 . Na_2O . 4H_2O$, $32MnO_2 . Na_2O . 4H_2O$ erhielt Rousseau (C. r. **112,** 525) als in H_2O unlösl. Rückstände, indem er $NaMnO_4$ auf 300°, 800°, 1000° erh. und das Produkt mit H_2O auslaugte. Bei 1200—1300° entstand wieder die erste, bei Weissglut die zweite der angeführten Verbindungen. $16MnO_2 . Na_2O . 5H_2O$ verliert bei 150—180° 4 Mol. H_2O, bei 250° auch das 5. Mol.

Natriummanganat-dekahydrat $Na_2MnO_4 + 10H_2O$ konnte von Funk (B. **33,** 3696) nicht erhalten werden.

Uebermangansaures Natrium. Elektrische Leitfähigkeit des

$$NaMnO_4\colon\ \mu_{64} = 97{,}36,\ \mu_{1024} = 105{,}8$$

(E. Franke, O. **16,** 475).

$NaMnO_4$ zersetzt sich bei 300° im Verlaufe von 6 Stunden in ähnlicher Weise wie $KMnO_4$ bei 200° (Rousseau, C. r. **112,** 525).

Mangan und Lithium.

Lithiumpermanganat. Molekulare elektrische Leitfähigkeit $LiMnO_4$: $\mu_{32} = 81{,}79$, $\mu_{1024} = 95{,}10$ (E. Franke, O. **16**, 475).

Mangan und Rubidium.

Rubidiumpermanganat $RbMnO_4$, aus Rb_2SO_4 und $Ba(MnO_4)_2$, steht in seiner Löslichkeit zwischen dem K- und Cs-Salze, denen es vollkommen gleicht (Muthmann, B. **26**, 1018).

Mangan und Cäsium.

Cäsiumpermanganat $CsMnO_4$, aus $AgMnO_4$ und CsCl (R. J. Meyer und Best, Z. anorg. Ch. **22**, 169), aus Cs_2SO_4 und $Ba(MnO_4)_2$ (Muthmann); isomorph mit $KMnO_4$; kryst. aus heisser Lsg. in dunkelvioletten halbmetallisch glänzenden sehr flächenreichen, oft verzerrten Kryst., welche die Formen (221), (101), (110) und (021) in gleicher Ausbildung, (100), (010), (001) untergeordnet zeigen; wlösl. in kaltem, etwas leichter lösl. in heissem H_2O (Muthmann, B. **26**, 1018).

Mangan und Ammonium.

Ammoniumpermanganat NH_4MnO_4, aus $(NH_4)_2SO_4$ und $Ba(MnO_4)_2$, explodirt in ganz trockenem Zustande schon durch den Druck des Pistills beim Zerreiben im Mörser äusserst heftig, muss daher während des Reibens wiederholt durch Anhauchen schwach befeuchtet werden. Bei der Explosion tritt ein brauner Rauch von MnO_2 und zum Husten reizender Ozongeruch auf. Die wässerige Lsg. zersetzt sich beim Kochen nach $NH_4MnO_4 = MnO_2 + 2H_2O + N_2$ (Muthmann, B. **26**, 1018).

Christensen erhielt das Salz (Z. anorg. Ch. **24**, 203) durch Erwärmen einer Lsg. von $KMnO_4$ mit einem grossen Ueberschusse von NH_4Cl nicht über 70° und Umkryst. des Produktes vorerst aus einer Lsg. von NH_4Cl, dann aus H_2O. Zersetzt sich beim Aufbewahren bei Sommer-T. zu NH_4NO_3, Oxyden des N und einem höheren Manganoxyde, welches in stahlgrauen oder graphitglänzenden Pseudomorphosen nach NH_4MnO_4 auftritt, die Zusammensetzung $Mn_{23}O_{45} = 22MnO_2 . MnO$ hat und etwas NH_3 enthält. Dieselbe Zersetzung erleidet es durch vorsichtiges mehrtägiges Erwärmen auf 42—46° und dann auf 50°. Bei 80° bis 90° verpufft das frisch dargestellte, bei 58—60° das 2 Monate lang aufbewahrt gewesene Salz. Kochen der verd. wässerigen Lsg. führt zur Bildung von $(NH_4)NO_3$ und von NH_3-haltigem $Mn_{23}O_{45}$, bei Gegenwart von freiem NH_3 zur Entstehung von N, NH_4NO_2 und einem komplexen Manganoxyde mit einem ca. 3% geringeren Gehalte an wirksamen O, als ihn $Mn_{23}O_{45}$ aufweist. Beim Erwärmen der Lsg. mit HNO_3 entsteht unter Gasentwickelung $Mn_{23}O_{46} + 28H_2O$.

Mangan und Calcium.

Uebermangansaures Calcium. Molekulare elektrische Leitfähigkeit, bezogen auf ½ $Ca(MnO_4)_2$: $\mu_{64} = 97{,}21$, $\mu_{1024} = 111{,}7$ (E. Franke, O. **16,** 475).

Mangan und Strontium.

Uebermangansaures Strontium. Molekulare elektrische Leitfähigkeit, bezogen auf $srMnO_4$: $\mu_{64} = 101{,}0$, $\mu_{1024} = 110{,}3$ (E. Franke, O. **16,** 475).

Mangan und Baryum.

Baryumpermanganat $Ba(MnO_4)_2$. Muthmann (B. **26,** 1016) ist weder von dem Verfahren von Rosseau und Bruneau (C. r. **98,** 229) — Zersetzung von $KMnO_4$ durch H_2SiFl_6 und Neutralisation der vom K_2SiFl_6 getrennten $HMnO_4$ durch $Ba(OH)_2$ — noch von der Umwandlung des nach Schafařik (Sber. der Akad. Wien (1863) **2,** 256) oder nach Böttger (J. pr. **90,** 156) dargestellten Baryummanganats in $Ba(MnO_4)_2$ durch CO_2 befriedigt. Das nach Rousseau und Bruneau gewonnene Salz ist K-haltig. Das durch Schmelzen von MnO_2 mit $Ba(ClO_3)_2$ nach Schafařik darzustellende Baryummanganat ist durch CO_2 schwer angreifbar, und die Darstellung grösserer Mengen des Manganats ist zeitraubend und lästig. Das nach Böttger durch Fällung einer alkalischen Lsg. von K_2MnO_4 dargestellte $BaMnO_4$ hält hartnäckig K zurück. Hingegen lieferte ihm nachstehendes Verfahren genügend reines $Ba(MnO_4)_2$. 100 g $KMnO_4$ werden mit 140 g $Ba(NO_3)_2$ in 1,5 L. siedenden H_2O gelöst und in die Lsg. $Ba(OH)_2$ in Portionen von 20 g eingetragen, bis die Flüss. über dem sich ausscheidenden $BaMnO_4$ farblos erscheint. Die Bildung des $BaMnO_4$ vollzieht sich unter Entwickelung von O. Nach gründlichem Waschen mit siedendem H_2O wird das mit etwas MnO_2 und $BaCO_3$ verunreinigte $BaMnO_4$ in 1 L. H_2O suspendirt und 10 Stunden lang ein kräftiger Strom von CO_2 und H_2O-Dampf durchgeleitet. Die durch Asbest filtr. Lsg. enthält 65—80 g $Ba(MnO_4)_2$.

Molekulare elektrische Leitfähigkeit, bezogen auf $baMnO_4$: $\mu_{32} = 87{,}62$, $\mu_{1024} = 107{,}3$ (E. Franke, O. **16,** 475).

Mangan und Blei.

Manganmetaplumbat erhielt Höhnel (Arch. Pharm. **234,** 397) durch Umsetzung von Calciummetaplumbat mit Manganacetat als grauschwarzes krystallinisches Pulver.

Mangan und Thallium.

Thalliumpermanganat $TlMnO_4$, aus $Ba(MnO_4)_2$ und Tl_2SO_4; fast schwarze Prismen (R. J. Meyer und Best, Z. anorg. Ch. **22,** 169).

Mangan und Silber.

Silberpermanganat $AgMnO_4$. Molekulare elektrische Leitfähigkeit: $\mu_{64} = 106,3$, $\mu_{1024} = 112,7$ (E. Franke, O. **16,** 475).

$AgMnO_4$ zersetzt sich an der Luft oder in Berührung mit H_2O bei gew. T. allmählich, bei höheren T. stürmisch zu MnO_2 und Ag_2O. Das Zersetzungsprodukt entwickelt mit Säuren etwas O und dürfte daher auch irgend ein Silbersuperoxyd enthalten, welches jedoch mit Säuren kein H_2O_2 bildet und von $FeSO_4$ nicht verändert wird (Gorgeu, C. r. **114,** 912).

Mangan und Bor.

Trimanganoborat $Mn_3(BO_3)_2$, durch Erh. eines äquimolekularen Gemenges von B_2O_3, $KHFl_2$ und MnO bis zum Aufhören der Entwickelung von BFl_3; braune, durchsichtige, auf polarisirtes Licht einwirkende Nadeln (Ouvrard, C. r. **130,** 335).

Das aus $MnSO_4$ durch Alkaliborate gefällte Salz ist nach Hartley und Ramage (Ch. N. **66,** 313; Soc. **63,** 129) vakuumtrocken: $\mathbf{Mn(H_2BO_3)_2}$ + H_2O, geht bei 100° in $\mathbf{Mn(H_2BO_3)_2}$ und bei heller Rothglut in **Manganometaborat** $Mn(BO_2)_2$ über. Beim Erh. von 100° auf helle Rothglut entweicht das H_2O nicht gleichmässig, sondern sprungweise, indem das Gewicht des Salzes innerhalb gewisser T.-Intervalle konstant bleibt. Dementsprechend nehmen Hartley und Ramage nachstehende Zwischenverbindungen zwischen $Mn(H_2BO_3)_2$ und $Mn(BO_2)_2$ an: bei 170° $MnH_2B_2O_5$, bei 195—220° $Mn_{11}H_{20}B_{22}O_{54}$, bei 255° $Mn_6H_{10}B_{12}O_{29}$, bei 295—305° $Mn_3H_4B_6O_{14}$, bei dunkler Rothglut $Mn_4H_2B_8O_{17}$. Für die Löslichkeit des $Mn(H_2BO_3)_2 + H_2O$ in mehreren Salzlsgn. besteht bei 18° ein Maximum, bei 80° ein Minimum. Hieraus wird geschlossen, dass das Monohydrat in Lsg. allmählich entwässert wird.

Manganlegirungen.

Ein Mn-reiches **Amalgam** erhielt Guntz (Bl. [3] **7,** 275), indem er konz. Lsgn. von $MnCl_2$ mit 400—500 g Hg als Kathode durch einen Strom von 15—20 Amp. unter Kühlung mittelst eines von H_2O durchflossenen Schlangenrohres elektrolysirte, nach einigen Stunden das Produkt von der Lsg. trennte. mit H_2O wusch, mit Filtrirpapier trocknete, in einem Gemslederbeutel und schliesslich zwischen Filtrirpapier stark presste. Dieses Mn-Amalgam liess sich leicht in Stücke zerschlagen. Prelinger (M. **14,** 353) fand in ähnlich dargestelltem Mn-Amalgam im Mittel 9,88 % Mn entsprechend der Formel Mn_2Hg_5. Es hält sich nach ihm monatelang unverändert, ist schiefergrau, fängt bei 130° an Hg abzugeben, zersetzt H_2O bei gew. T. und hat das $SG._4$ 12,828. Mn-ärmere Amalgame oxydiren sich leicht unter Einwirkung der Luft bei gew. T. zu Mn_2O_3 (Prelinger).

Manganaluminium Mn_2Al_7, zinnweisse in stärkerer HCl llösl. Blätter, hinterbleibt, wenn der aus 1 Thl. Mn und 6 Thln. Al durch Schmelzen unter Kochsalz erhaltene krystallinische Regulus mit 2%iger HCl behandelt wird (Brunck, B. **34,** 2733).

Zeisel.

Eisen.

i. AG. = 55,9; d. AG. = 55,6.

Vorkommen. *Gediegenes Eisen terrestrischen oder zweifelhaften Ursprunges:* im Goldsande des Pedro Cubas, eines Nebenarmes des Ribeira in Brasilien (Hussak, Sil. [3] **43,** 77); aus den Goldwäschereien von Beresowsk, ohne Ni und ohne Widmannstätten'sche Figuren, mit geringem Pt-Gehalte (Daubrée und St. Meunier, C. r. **113,** 172; Jahrb. f. Min. **1892,** II, 253); Eisenkörnchen im Limonit im perthitischen Feldspathe eines Pegnatitganges im Camerondistrikte von Nipsing, Ontario (G. C. Hoffmann, Z. Kryst. **25,** 278); ohne Ni, in den Kohlenlagern von Missouri (E. T. Allen, Sil. [4] **4,** 94); mit schwarzen Diamanten, 40 K schwer bei Ovifak in Grönland (Nordenskiöld, C. r. **116,** 677).

Meteoreisen: Zusammensetzung der Meteoriten von San Angelo, Texas (Preston, Sil. [4] **5,** 269), von Beaconsfield (E. Cohen, Sber. k. pr. Ak. Berlin **24,** 306), von Nenntmannsdorf bei Pirna, von Lionriver, Südafrika, von Prambanan, Java, von Chesterville, Carolina, von Zacatecas, Mexiko, von Bischtübe, Gouv. Turgaisk, Russland, von Wichta Co. (E. Cohen, Ann. k. k. Hofmus. Wien **1897,** 42; Jahrb. f. Min. **1898,** I, 264), von Saltriver in Kentucky, Toluca in Mexiko, Graaff Reynet in Kapland, Babbs Mill bei Greenville in Tennessee (E. Cohen, Ann. k. k. Hofmus. Wien **15,** 74; Geol. Centr. **1,** 99). — Nach dem spektroskopischen Befunde von Lockyer (Ch. N. **69,** 89) enthalten die Eisenmeteoriten von Nejed und von Obernkirchen sicher: Mn, Co, Ni, Cr, Ti, Cu, Ba, Ca, Na, K und wahrscheinlich: Sr, Pb, Li, Ce, Mo, V, D, U, W. Hauptsächlich unterscheiden sie sich dadurch, dass der Meteorit von Nejed mehr Ca, der von Obernkirchen mehr Ni, Ba und Sr enthält. — Ueber Zwillingsbildung und den orientirten Schimmer an gediegenem (Meteor-)Eisen, G. Linck (Z. Kryst. **20,** 209). — Nach Preston (Sil. [4] **5,** 62) waren alle Eisenmeteoriten ursprünglich in steiniger Masse eingeschlossen.

Eisenerze und -mineralien. Das Vorkommen der oolithischen Eisenerze in Lothringen, Luxemburg und dem östlichen Frankreich und seine Bedeutung für das Eisengewerbe (Wandesleben, St. **10,** 677). — Vivianit als Umwandlungsprodukt von Koniferenwurzeln in einem Thone oberhalb Eddyville, Kentucky (Dudley, Sil. [3] **40,** 120). — Genesis zweier norwegischer und schwedischer Eisenerzgruppen nebst

systematischer Uebersicht der norwegischen und schwedischen Eisenerzlagerstätten (J. H. L. Vogt, Om Dannelse af Jernmalmforekomster, Kristiania 1892; Inhaltsangabe Berg- u. Hüttenm. Z. **52,** 138). — Die Schwefelkieslagerstätten der Provinz Huelva in Spanien (de Launay, Berg- u. Hüttenm. Z. **49,** 287). — Struktur von Eisenerzablagerungen der Sekundärperiode (Bourgeat, C. r. **110,** 1085). — Die Eisenerzlager am Hudson in Columbia (Kimball, Sil. [3] **40,** 155).

Eisenwässer. Marienbrunner Fe-S-Quelle (Schweissinger, Ph. C. **31,** 157); Eisenwasser von Barkowtschina, Carl Schmidt (P. Russl. **30,** 81), von „de Roufaque" auf dem Territorium von Collioure, Westpyrenäen (Essner, Bl. [3] **7,** 480); saures Eisenwasser von Oberndorf bei Traismauer in Niederösterreich (E. Ludwig, Pharm. Post. **27,** 633); Eisensäuerling der Falkenhaynquelle in Dorna-Watra, Bukowina (E. Ludwig und A. Smitha, Wien. klin. Wschr. **9,** 770), der Quellen von Johannisbrunn, Schlesien (E. Ludwig und V. Ludwig, Wien. klin. Wschr. **11,** 207); von Tsagesi, Thessalien (A. K. Dambergis, Pharm. Post. **34,** 249). — C. Binz (Dtsch. med. Wschr. **27,** 212) fand in 12 von 13 Proben käuflicher Eisenwässer den grössten Theil des ursprünglich gelösten Fe als Eisenhydroxyd u. s. w. ausgeschieden. O. Adler (ibid **27,** 431) führt dies auf die Lebensthätigkeit spezifischer Mikroben zurück (vergl. Pharm. Z. **46,** 573).

In Lebewesen: Ueber das Vorkommen organischer Fe-Verbindungen nucleïnartigen Charakters in den Pflanzen (U. Suzuki, Bl. of the Coll. of Agric. Tokio **4,** 260; Ch. C. **1901,** II, 891). — Gehalt der Zwiebelschalen, Erbsen und des Boletus edulis an einer dem Hämatogen aus Eidotter (Bunge) ähnlichen Fe-Verbindung (Stoklasa, C. r. **127,** 282). — Fe-Gehalt der Nahrungsmittel, Häussermann (H. **23,** 555), der Schalen von Cerealien (Bunge, H. **25,** 36). — Ueber maskirtes Fe in der Pflanze, Molisch (N. Rd. **7,** 369; Bot. **11,** 73); vergl. dagegen C. Müller (Ph. C. **34,** 219; B. Dtsch. Bot. G. **11,** 252); Cugini (Staz. sperim. agric. ital. **28,** 649). — In der Galle des Hundes (Ito Novi, A. C. F. **11,** 3), in den Bindegeweben, den Kutikular- und Hautgebilden der thierischen Organismen (R. Schneider, D.R.R. **1890,** 173). — Eisengehalt der Leber (Bunge, H. **17,** 78; F. Vay, H. **20,** 377), des Menschenharns (P. Hoffmann, Fr. **40,** 73 und die dort angeführten Autoren).

Darstellung von reinem Eisen. Hick und O'Shea (Electrician **1895,** 843) gewinnen reines Fe durch Elektrolyse einer von $FeCl_3$ befreiten Lsg. von $FeCl_2 . 2NH_4Cl$ mit 5% $FeCl_2$ mit Cu als Kathode und schwedischem Eisenblech innerhalb eines Diaphragmas als Anode bei einer Stromdichte von 0,08—0,2 Amp. auf 100 qcm Kathodenfläche und etwa 0,7 Volt Spannung als zusammenhängenden silberweissen Niederschlag von sammetartigem Aussehen. — Zur elektrolyt. Darstellung von Fe in Form von Platten beliebiger Dicke und in guter Beschaffenheit aus $FeCl_2$-Lsg. muss der Elektrolyt oder die Kathode rasch und kräftig bewegt, eine höhere T. eingehalten und reines $FeCl_2$ verwendet werden (E. Merck, D.R.P. 126839). — Das aus einer ammoniakalischen neben $FeSO_4$ Ammoniumtartarat enthaltenden Lsg. elektrolytisch abgeschiedene Fe enthält C in nicht konstanter Menge, E. F. Smith

und F. Muhr (Ch. Z. **15**, Rep. 272; J. A. Ch. **5**, 488). — Das bei elektrolytischen Bestimmungen des Fe abgeschiedene Metall enthält beim Arbeiten in ammoniumoxalathaltigen Lsgn. (Parodi und Mascazzini, G. **8**, 169) bis 0,5%, beim Arbeiten in citronensäurehaltiger Lsg. (Smith, Elektrochemische Analyse, 2. Aufl., 92) bis 5% C, bei Einhaltung des von Moore (Ch. N. **53**, 209) angegebenen Verfahrens 0,2—0,5% C + P (Avery und Dales, B. **32**, 64, 2233; vergl. dagegen Verwer und Groll, ibid. **32**, 806). — Fe scheidet sich aus einer alkalischen, mit weinsaurem Alkali versetzten Lsg. sowohl auf Pt als auch auf Ag gut haftend aus; ein C-Gehalt des ausgeschiedenen Metalls ist nur bei lang andauernder Elektrolyse wahrzunehmen und auch dann nur äusserst gering (Vortmann, M. **14**, 536). — Zersetzungsspannung von Fe- im Vergleich zu der von Ni-Salzen, F. W. Küster und Steinwehr (Z. Elektroch. **7**, 257), Küster und Toepferer (Ch. C. **1900**, II, 525), Küster (Z. Elektroch. **7**, 688).

Das *Ferrum hydrogenio reductum* des Handels ist nach Gigli (L'Orosi **14**, 204) nichts anderes als das bei der Darstellung des KCN aus gelbem Blutlaugensalze sich ausscheidende Fe. — E. Saville Peck (Pharm. J. **61**, 159) fand in allen silbergrauen Proben von käuflichem Ferrum reductum C, SiO_2, S, in einigen Spuren von As und von Alkaliverbindungen. Der Fe-Gehalt schwankte von 41,7% bis 88,7%.

Darstellung aus Eisenoxyd und Al-Gries nach Goldschmidt siehe bei Al.

Physikalische Eigenschaften. Bei Anwendung eines Stromes von 350 Amp. und 70 Volt vermochte Moissan (A. ch. **9**, 133) Fe zu verdampfen. — Spezifische Wärme des Fe zwischen 15 und 100° 0,10983 (W. A. Tilden, Proc. R. Soc. **66**, 244). — Spektrum von elektrolytischem Fe, Lockyer (Proc. R. Soc. **54**, 359). — Beeinflussung der thermoelektrischen Eigenschaften des Fe durch Torsion (K. Tsuruta, P. Mg. [5] **50**, 323).

Atomgewicht. Th. W. Richards und G. P. Baxter (Z. anorg. Ch. **24**, 245) fanden durch Reduktion von Fe_2O_3, aus $Fe(OH)_3$ durch Erh. bis zur Gewichtskonstanz gewonnen, mittelst trockenen elektrolytischen H bei 900° im Porzellanrohre 55,885 und 55,916, durch gleiche Behandlung von Fe_2O_3, aus basischem Ferrinitrat durch Erh. auf 900° gewonnen, 55,883, 55,891, 55,891, 55,870, 55,882. Wird der Werth 55,916, welcher vielleicht auf unvollständige Reduktion zurückzuführen ist, ausgeschaltet, so ergibt sich der Mittelwerth 55,883, bezogen auf 0 = 16.

Chemisches Verhalten. Fe wirkt auf CO bei etwa 500° nach: $Fe + CO = FeO + C$, während bei sehr hohen Tn. der Prozess umgekehrt verläuft. Im Hochofen erfolgt die Reaktion: $3FeO + CO = Fe_3O_4 + C$, da in der betreffenden Zone noch kein metallisches Fe vorhanden (Guntz und Särnström (Tekn. Tidskr. **1893**, 61; Z. angew. Ch. **1893**, 729). — Die lösende Wirkung wässeriger HCl auf Fe steigt in geometrischer Progression, während die Konz. der HCl in algebraischer Progression zunimmt. Bei einer Zunahme der Konz. um 30 g HCl für 1 L. wird die in gleicher Zeit entwickelte Menge H_2 verdoppelt. Bei konstanter Konz. ruft eine Erhöhung der T. um 10° eine Verdoppelung

der Lösungsgeschwindigkeit hervor. Durch anwesende As-Verbindungen wird die Lsg. gehemmt (J. T. Conroy, J. S. J. **20,** 316). — Beim Kochen von reinem Fe mit konz. Natronlauge bei 150° geht Fe in der Ferroform in Lsg. Denn die entstandene graubläulichgrüne Flüss. lässt auf Zusatz von H_2O einen schwarzbraunen magnetischen, FeO enthaltenden Niederschlag fallen (F. Haber, Z. Elektroch. **7,** 215). Wird unter hohem Drucke von Alkalilaugen stärker angegriffen als bei gleicher T. unter gew. Drucke (Scheurer-Kestner, Bl. [3] **15,** 1250). — Fe erzeugt auf der photographischen Platte direkt aufliegend im Dunkeln ein Bild, welches etwas ausgedehnter ist als die Berührungsfläche. Ist die Platte vor direkter Berührung des Fe durch sehr dünnes Glas geschützt, so erfolgt keinerlei Einwirkung. Pellat (C. r. **126,** 1338) schliesst hieraus, dass es sich dabei nicht um Becquerelstrahlen, sondern um die Wirkung flüchtiger Produkte handelt. — Korrosion von Fe durch rohen Gastheer (Carulla, J. S. J. **15,** 325).

Nach Gautier und Charpy (C. r. **112,** 1451) besteht die *Passivität* des Fe gegen HNO_3 nicht in dem Unterbleiben jeder Einwirkung, sondern in einem langsamen Angriffe ohne Gasentwickelung. HNO_3 greift Fe immer an, ob mit oder ohne Gasentwickelung, hängt von der Konz. und der T. ab. Bei gew. T. bilden sich neben Eisennitrat N_2O_4 und Spuren von NH_3 bei einem SG. der Säure von mehr als 1,21. Bei 60° findet Einwirkung ohne Gasentwickelung nur durch Säure von grösserem SG. als 1,38 statt. An dem Fe haftendes Oxyd kann durch lokale T.-Erhöhung infolge Wechselwirkung der Säure und des Oxyds Anlass zur Gasentwickelung geben unter Umständen, unter welchen oxydfreies Fe kein Gas entwickelt. — Dass Fe aus Lsgn. von $AgNO_3$ nicht alles Ag abscheidet, beruht nach Senderens (Bl. [3] **15,** 691) nicht, wie Dumas angenommen, auf der Panzerwirkung des das Fe überkleidenden Ag, sondern auf Passivwerden des Fe. Denn weiches Fe verliert durch Berührung mit einer Lsg. von $AgNO_3$ höherer Konz. die Fähigkeit, Ag aus einer verdünnteren Lsg. abzuscheiden, erlangt sie jedoch wieder durch Abätzen mit HCl. Auch durch Erh. oder Abreiben mit Sandpapier oder Zusatz von HNO_3 zum $AgNO_3$, sowie Berührung mit Cu wird die Passivität behoben. In konzentrirteren Ag-Lsgn. werden alle, in verdünnteren nur gehärtete Eisensorten passiv, während weiches Fe aus letzteren alles Ag niederschlägt. Aehnlich verhalten sich die Fe-Sorten gegen $Cu(NO_3)_2$ und $Pb(NO_3)_2$. In reiner HNO_3 wird gehärtetes Fe niemals passiv, weiches nur in Säure, welche dichter ist als 34,5 Bé, also keineswegs nur in rauchender. Senderens will die Passivität des Fe durch Umwandlung desselben in eine allotrope Modifikation erklären.

H. L. Heathcote (O. **37**, 368) hat periodische Stromschwankungen beobachtet, als er Fe zur Kathode in einem passivirenden Medium, HNO_3 vom SG. 1,4, machte, und ebenso bei der anodischen Auflösung von Fe in verd. H_2SO_4. A. Finkelstein (O. **39,** 91) findet, dass sich passives Fe elektrochemisch ähnlich wie Pt verhält und nicht wie Al, dessen Passivität thatsächlich von einer Oxydschichte herrührt. Fe wird auch in einer Lsg. von KCN passiv. In dieser Lsg. erweist es sich wider Erwarten edler (passiver) und zwar um 0,4 Volt als in Ferrosulfatlsg. Aehnlich in Ferrisalzlsgn. Der Strom fliesst so, als ob sich in der Ferrolsg. Fe löste und in der Ferrilsg. ausschiede. In gemischten Lsgn.

wird das Fe um so edler, je reicher sie an Ferrisalz sind. Dabei wird hartes Fe leichter passiv als weiches. Der Gang der Kurven der kathodischen und anodischen Zersetzungsspannungen in Ferro- und Ferrilsgn. bei Anwendung von Elektroden aus Pt und Au, sowie in H_2SO_4 bei Anwendung von Eisenanoden führt Finkelstein zur Annahme, dass das Fe als eine Legirung von Ferrometall mit edlerem Ferrimetall aufzufassen wäre, von welchen in einer Ferrisalzlsg. ersteres sich löse, letzteres vorerst ausgeschieden und sodann bis zur Herstellung des Gleichgewichtes zwischen beiden Modifikationen in die Ferroform übergeführt werde, eine Umwandlung, welche sich in weichem Fe rascher vollziehe als in hartem.

Im Gegensatze zu Gusseisen werden Schmiedeeisen und Stahl bei der anodischen Oxydation in Alkalilaugen passiv, nachdem sich eine gewisse Menge Ferrat gebildet hat. Indem man sie abwechselnd zur Anode und Kathode macht oder in konz. Lauge durch längere Zeit schwach anodisch polarisirt, werden sie zu ununterbrochener Ferratbildung angeregt. Dabei bedeckt sich das Fe mit einer dunkeln Oxydschichte und wird rostfest. Unter sonst gleichen Umständen entsteht an Ferrat in Prozenten der theoretischen Ausbeute

	aus Gusseisen	Stahl	Schmiedeeisen
durch Natronlauge vom SG. 1,477	47	26	14
durch Kalilauge vom SG. 1,514	37	13	2

Temperaturerhöhung steigert die Stromausbeute an Ferrat z. B. von fast 0 % bei 0° auf 16 % bei 30° und 80—100 % bei 70° (W. Pick, Z. Elektroch. **7**, 713).

Nachweis. Mikrochemischer Nachweis in Mineralien durch Ueberführung in FeS mittelst $(NH_4)_2S$ und weiterhin in Turnbulls Blau mittelst $K_3Fe(CN)_6$, J. Lemberg (Z. dtsch. geol. Ges. **44**, 823). — Der mikroskopische Nachweis des Fe in thierischen Geweben erfolgt besser durch $(NH_4)_2S$ als durch $K_4Fe(CN)_6$ (H. Quincke, A. Pth. **37**, 183).

Physiologisches Verhalten. *In den Pflanzen.* Fe lässt sich bezüglich Ernährung der Pflanze nicht durch Mn vertreten, Spampani (Staz. **19**, 5). — Die Chlorose und das Eisensulfat, Marguerite-Delacharlonny (Journ. d'agricult. pratique **1890**, **1**, 851; Biederm. C. f. Agrikulturch. **19**, 701). — Physiologische Funktion des Fe in den Pflanzen, Stoklasa (C. r. **127**, 282).

Im thierischen und menschlichen Organismus. Auch anorganische Fe-Verbindungen werden, jedoch bloss nach Maassgabe des Fe-Bedürfnisses vom thierischen Organismus assimilirt (Coppola, R. A. L. **8**, 362; Kunkel, Pfl. **50**, 1). Vergl. dagegen Woltering (H. **21**, 186). — Aufnahme des Fe aus anorganischen und organischen Verbindungen durch den menschlichen Organismus, J. Tirmann (Pharm. Z. f. Russl. **34**, 403, 465), Gaule (D. med. Wschr. **22**, 289; Z. B. **35**, 377), Hochhaus und Quincke (A. Pth. **37**, 159), Häussermann (H. **23**, 555), Cloetta (A. Pth. **38**, 161); Resorption und Ausscheidung durch den menschlichen Organismus, Socin (H. **15**, 93), Kobert (P. M. W. **1891**, Nr. 9; Ph. Z. **36**, 240), Stender (Arb. d. pharmak. Inst. Dorpat **7**, 100), Samojloff (ibid. **9**, 1), Lipski (ibid. **9**, 62), Abderhalden (Z. B. **39**, 133, 193, 483), Cloetta (A. Pth. **44**, 363);

Resorption durch Säuglinge, Bunge (H. **16,** 173; **17,** 63), P. R. Berg jun. (Dissert. Zürich 1892; Ch. C. **1893,** I, 263); Verwendung des Fe des Karniferins zur Blutbildung, W. S. Hall (Du Bois-Reymond's Arch. **1896,** 49); Nichtresorption des Fe anorganischer Ferrosalze, Woltering (H. **21,** 186); Nichtverwendung des Fe des Hämatins und Hämoglobins zur Blutbildung, Cloetta (A. Pth. **37,** 69); Ausscheidung aus dem thierischen Organismus, Gottlieb (H. **15,** 371), C. Jacobi (A. Path. **1891,** 256; R. Pha. **2,** 91), Kumberg (Arb. d. pharmak. Inst. Dorpat **7,** 69), Anselm (Arb. d. pharmak. Inst. Dorpat **8,** 51).

Eisen und Wasserstoff.

Fe mit 0,05 bis 0,37 % C und 0,01 % Si nimmt zwischen 730° und 100° 0,00019 Gewichts-% H auf und zeigt sich dann nach dem Abschrecken spröde. Der aufgenommene H wird bei Rothglut ganz an N oder Luft, beim Kochen mit H_2O theilweise abgegeben (E. Heyn, St. **20,** 837). Siehe auch S. 105.

Eisen und Sauerstoff.

Ferrooxyd. Mills (P. **17,** 362) gewinnt FeO nach $Fe_2O_3 + Fe = 3FeO$ durch Glühen, J. Férée (Bl. [3] **25,** 615) durch Autoxydation von Eisenamalgam an trockener Luft, Entfernung des Hg durch Schlämmen, Waschen mit H_2O, Alk. und Ae. als schwarzes Pulver, welches bei längerer Berührung mit H_2O in rothes Fe_2O_3 übergeht und ungefähr bei 350° unter Funkensprühen verbrennt.

Ferrosalze bilden nach Gautier (C. r. **132,** 189) bei 750—800° mit H_2O-Dampf H. Diese Fähigkeit schreibt er auch den in den Eruptivgesteinen enthaltenen Ferrosilikaten zu, welche in der Glühhitze sich mit dem Konstitutionswasser der Gesteine zu Ferroferrisilikaten und H umsetzen. Hierdurch erklärt sich das S. 99 angeführte Auftreten von H beim Erh. von solchen Gesteinen. Gleichzeitig kann CO_2 entstehen, welches bei hohem Drucke freie Kieselsäure und magnetisches Eisenoxyd bilden kann. Bei Anhäufung des H in den tiefen Schichten der Erdrinde ist die Möglichkeit für die umgekehrte Reaktion gegeben; dann findet Reduktion der Ferrisalze statt. Zwischen dem aus der Tiefe kommenden und dem am Platze entstehenden H, dem H_2O-Dampfe, den oxydirten und oxydirbaren Silikaten findet ein kontinuirlicher Austausch statt, welcher zu einem Gleichgewichtszustande bezüglich des Ferro- und Ferrisilikates führt.

Ferroferrihydroxyd. Das nach der Oesterr. Pharmakopoë Ed. VI gewonnene Ferrum oxydatooxydulatum sollte $Fe_3O_4 + H_2O$ sein, enthält jedoch bloss 0,27—1,8 % Fe als Oxydul. Durch Fällen einer Lsg. von 7 Thln. Mohr'schen Salzes und 18 g Ammoniakeisenalauns mit NH_3, Pressen und Trocknen des gewaschenen Niederschlages über H_2SO_4 gewonnenes Produkt enthält 8 % des Fe als Oxydul (Woska, Pharm. Post **28,** 317).

Ferrioxyd. *Krystallisirt.* Chlorammoniumdämpfe wandeln im dissociirten Zustande von 600° an amorphes Eisenoxyd in Hämatit um.

Hierdurch lässt sich das häufige Auftreten dieses Minerals in Gesteinsspalten erklären, welche von chlorammoniumhaltigen Fumarolendämpfen durchstrichen werden. Bei 350° entsteht aus Fe_2O_3 und NH_4Cl bloss Ferriammoniumchlorid (Arctowski, Z. anorg. Ch. **8**, 377).

Feinschuppigen Eisenglanz fanden Arzruni und Schütz (Z. Kryst. **23**, 529) neben den S. 773 angeführten As-Verbindungen des Fe und Cu auf den Thonkugeln in dem gusseisernen Zylinder einer Deacon-Anlage nach weniger als 1jährigem Gebrauche in tafelförmigen, rhomboëdrischen, prismatischen, pyramidalen Kryst., von welchen insbesondere die tafelförmigen bis zu 1 cm Durchmesser vorkommen. In den ursprünglich schlammartigen Eisenrückständen der Anilinfabriken; nachdem dieselben durch spontane oft bis zum Erglühen energische Oxydation verändert worden sind, gemeinsam mit kryst. Magnetit (W. Müller, Z. dtsch. geol. Ges. **45**, 63). — Bildung von Eisenglanz beim „Salzen" der Thonwaaren während des Fertigbrennens (Knett, Thonind.-Z. **20**, 495; Ch. Z. **20**, Rep. 247).

Technische Darstellung von Fe_2O_3 durch Rösten von $FeSO_4$ (Schroeder und Stadelmann, D.R.P. 113706). — D'Andria (P. **16**, 5) findet es zweckmässig, bei der Darstellung von rothem Eisenoxyd aus $FeSO_4$, dieses unter Zusatz von nach dem Glühen lösl. bleibenden Mg-Salzen zu erh., wodurch bloss die Zersetzungs-T. des Vitriols herabgedrückt werden soll. — Fabrikation von Eisenoxydfarben, Hemingway (J. S. J. **13**, 163), H. und W. Pataky (D.R.P. 76686, 77114), d'Andria (J. S. J. **13**, 263). — Darstellung einer rothen Eisenoxydfarbe durch Entwässerung von $Fe(OH)_3$ in Gegenwart von H_2O bei 170°, N. Mac Culloch (P. **17**, 470).

Zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften mancher Eisenoxyde und -hydroxyde, in welchen kein Magneteisen vorhanden ist, wie im magnetischen Brauneisenstein von Harteberg bei Grochau in Schlesien, nimmt Kosmann (Glückauf **1893**, 757; J. Min. **1895**, I, 69) in denselben oxydulhaltige Molekülgruppen an.

Künstlich dargestellter Eisenglanz wurde von Michel (B. M. fr. **13**, 159) optisch negativ befunden.

Gerösteter Pyrit ist keineswegs durch Säuren so schwer angreifbar, als gewöhnlich geglaubt wird; er lässt sich durch das HCl-Gas der Sulfatöfen leicht in $FeCl_3$ und durch H_2SO_4 bei 300° in $Fe_2(SO_4)_3$ überführen (A. und P. Buisine, C. r. **114**, 51). — Geglühtes Fe_2O_3 löst sich momentan, wenn man es in Salzsäure einträgt, in welcher durch Fe H entwickelt wird (Bornträger, Fr. **35**, 170). — Selbst stark geglühtes Fe_2O_3 löst sich spielend in HCl auf Zusatz von eisenfreiem MnO_2 (Bornträger, Fr. **38**, 774).

Einwirkung von CO auf Fe_2O_3 (Braithwaite, Ch. N. **72**, 211).

Ferrihydroxyd $Fe(OH)_3$, welches bei Gegenwart von K_2SO_4 oder KCl durch die äquivalente Menge KOH gefällt worden ist, enthält kein SO_3 bezw. Cl, wohl aber ziemlich viel Alkali; hingegen bewirkt eine ungenügende Menge KOH die Fällung eines SO_3 oder Cl enthaltenden alkalifreien Niederschlages. In Abwesenheit von K_2SO_4 gefälltes $Fe(OH)_3$ entzieht nachträglich zugesetztem Sulfat SO_3 (Vernon J. Hall, Am. **19**, 512).

$Fe_2O_3 . 4H_2O$ ist das an der Luft gewichtskonstant gewordene aus verd. Lsg. von $FeCl_3$ durch NH_3 gefällte Eisenhydroxyd, eine in der Masse schwarze, an den Rändern roth durchscheinende Substanz von muscheligem Bruche vom $SG.^{15}$ 2,436; verliert im Exsiccator H_2O (Spring, R. **17**, 222).

Das aus Ferrisalzen durch Alkali oder NH_3 gefällte Eisenhydroxyd zeigt verschiedene Eigenschaften je nach der Konz. und T. bei seiner Darstellung und ändert sich auch später nach dem Auswaschen und Reinigen, je nachdem es unter H_2O aufbewahrt, mit diesem erh. oder getrocknet wird. Das durch NH_3 gefällte Hydroxyd enthielt nach längerem Verweilen in mit H_2O-Dampf ges. Luft 6,2, das über 1 Jahr an gewöhnlicher Luft gelegene 4—4,1, das in trockener Luft 4 Stunden bei 100° gehaltene 1,17 Mol. H_2O. Nach 22stündigem Trocknen bei 100° betrug der H_2O-Gehalt 0,96 Mol., durch Erh. auf etwa 200° sank er bis 0,34, auf 270° bis 0,28 Mol. Das gelbe Eisenhydroxyd (III, 302—306) hielt bei etwa 200° 0,38, bei 270° 0,24 Mol. H_2O. Nach 6jähriger Aufbewahrung war das braune Hydroxyd viel unbeständiger geworden. Nun genügte ein 5stündiges Erw. auf 100°, um den Gehalt an H_2O auf 0,45 Mol. zu erniedrigen (van Bemmelen, R. **1888**, 37—118).

Roszkowski (Z. anorg. Ch. **14**, 1) sieht als die Ursache der Behinderung der Ausfällung der zugehörigen Hydroxyde durch Alkalien, wie sie einer Anzahl organischer Substanzen eigenthümlich ist, die Fähigkeit des Fe, Cu und Ni, sowie anderer Metalle an, mit diesen organischen Substanzen komplexe Verbindungen zu bilden. Die erwähnte Eigenthümlichkeit kommt insbesondere mehrwerthigen Alkoholen einschliesslich der Kohlenhydrate und mehrwerthigen Mono- und Polykarbonsäuren, weniger oft den Amidosäuren, mehrwerthigen Phenolen und Phenolsäuren zu. Unter den genannten Metallen besitzt die grösste Tendenz, im angedeuteten Sinne komplexe Verbindungen zu bilden, das dreiwerthige Eisenion, eine geringere das zweiwerthige Eisenion und diesem folgen das zweiwerthige Kupfer- und Nickelion.

Durch Eingiessen einer alkoholischen Lsg. von Ferriäthylat in viel H_2O entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwickelung eine klare schwach alkalisch reagirende Flüss., welche **kolloidales $Fe(OH)_3$** enthält. Verdünnung verzögert, T.-Erhöhung und Bewegung beschleunigt ihre Koagulation (Grimaux, Bl. [2] **41**, 50, 157; C. r. **98**, 105). Salze, H_2SO_4, Kohlensäure, nicht aber Essigsäure scheiden aus dieser kolloidalen Lsg. eine rothbraune Gallerte von Eisenhydroxyd ab. Eine ähnliche Abscheidung erfolgt auch freiwillig bei längerem Stehenlassen der Lsg. Die so erhaltenen Ausscheidungen sind sowohl unter einander als auch von jenem Eisenhydroxyd verschieden, welches aus Ferrisalzen durch Alkali oder NH_3 gefällt wird (van Bemmelen, R. **1888**, 37—118).

Ueber dialysirtes Eisenoxyd, W. Wobbe (Ph. C. **40**, 793; Pharm. Z. **45**, 132), E. Dieterich (ibid. **45**, 64).

Das rothe kolloidale Eisenhydroxyd geht bei etwa 5000 Atm. unterhalb etwa 42,5° in ein wirkliches Hydrat, **Brauneisenstein**, bei etwa 42,5—62,5° in **Göthit**, bei höherliegender T. in **Hydrohämatit** über. Somit hängt die Art des sich bildenden wirklichen Hydrats des Eisenoxyds wesentlich nur von der Wasserdampftension seiner Umgebung

ab. Das gelbe Eisenhydroxyd ändert seinen H_2O-Gehalt bei hohem Drucke selbst bei einer Aenderung der T. von 40—70° nicht, ist daher keineswegs, wie van Bemmelen annimmt, ein wahres Kolloid. Unter gew. Druck und bei gew. T. entsteht aus rothem Eisenhydroxyd wasserfreies Oxyd, welches gleichzeitig allmählich H_2O aufnimmt und hierdurch in Brauneisenstein, das unter normalen Bedingungen allein stabile Eisenoxydhydrat, übergeht. Reines Rotheisenerz kann aus reinem Hydrate nur bei höherer T. und aus dem Kolloid nur unter besonders günstigen Umständen hervorgehen (O. Ruff, B. **34,** 3417).

Das aus Eisenhydroxydgallerte durch Gefrieren (Wittstein, Limberger, III, 304) aus Nitroprussidkalium (Pawel, B. **1882,** 2600; vergl. Weith, A. **147,** 312, und Städeler, A. **151,** 1) und den Roussin'schen Salzen (III, 343; Roussin, A. ch. [3] **52,** 385) durch Alkali entstehende angeblich krystallinische Eisenhydroxyd ist amorph und kein eigentliches Hydrat, sondern eine nicht homogene und unbestimmte Verbindung von Eisenoxyd mit H_2O, welche sich in den beiden letztangeführten Fällen in flimmernden Häuten ausscheidet. Die von Rousseau (C. r. **106,** 1530; **107,** 240; **110,** 1032; **113,** 643; vergl. III, 384 bei Natriumferrit) beschriebenen Wasser und Alkali enthaltenden kryst. Eisenoxyde sind pseudokrystallinische, amorphe, durch das Wasser beim Präpariren der Schmelzen entstandene Umwandlungsprodukte ursprünglich gebildeter Ferrite $Fe_2O_3 . K_2O$ und $Fe_2O_3 . Na_2O$. Nur ein bestimmtes in hexagonalen Platten krystallisirendes Natriumferrit tauscht bei 15° sein Na_2O gegen H_2O aus, indem ein wahres, durchsichtig kryst. Monohydrat des Fe entsteht. Dieses Hydrat $Fe_2O_3 . H_2O$ ist bei 15° beständig und nicht hygroskopisch. Es fängt unter 100° an H_2O zu verlieren, während der Göthit, das natürliche Monohydrat, bis gegen 300° beständig bleibt und erst bei dieser T. sein Hydratwasser fast ganz mit konstanter Geschwindigkeit verliert (van Bemmelen und Klobbie, J. pr. [2] **46,** 497).

Als Ursache der freiwilligen Ausscheidung des Fe in Form von Eisenhydroxyden aus Eisenwässern sieht Tolomei (R. A. L. **2,** I, 144) eisenspeichernde Bakterien an. Vergl. dagegen Siedler (Apoth. Z. **8,** 857).

Das Rosten des Eisens. H_2O in Gegenwart von freier Kohlensäure und Luft (Kröhnke, Gesundheit **14,** 72; Wchschr. Brauerei **17,** 233; Petit, C. r. 1278) greift Fe um so stärker an, je weniger Ca-Salze es enthält. — H_2O greift in Gegenwart von O und N an, selbst wenn CO_2, NH_3 und Bakterien nicht vorhanden sind; Lsgn. von alkalischen Kaliumverbindungen wirken stärker auf Fe ein als ebensolche von analogen Natriumverbindungen (R. Meldrum, Ch. N. **78,** 202; vergl. Ihle, O. **22,** 114). — Nach Weinwurm (Ch. Z. **17,** 100) kann rasche Rostbildung durch hohen S-Gehalt des Fe veranlasst werden. — Nach R. Irvin (J. S. J. **10,** 237) wird Schmiedeeisen in Berührung mit Gusseisen durch den gleichzeitigen Angriff von Wasser und Luft leichter korrodirt als für sich allein, weil durch die verschiedenen Eisensorten galvanische Ströme entstehen.

Liversidge (Austral. Assoc. for Adv. of Science, Hobart Meeting **1892;** Ch. N. **66,** 230) fand Eisenrost meist magnetisch, häufig auch polarmagnetisch, sowohl wenn er FeO enthielt, als auch

wenn er frei davon und von metallischem Fe war. Das durch Fällung einer Lsg. von $Fe(HCO_3)_2$ oder anderer Fe-Salze erhaltene Eisenoxyd ist magnetisch oder kann durch langes Kochen mit H_2O magnetisch werden. Hingegen sind die natürlichen Eisenoxyde und Eisenhydroxyde, wenn frei von Magnetit, gegen einen gew. Stabmagnet nicht magnetisch. — Nach Tolomei (Ch. Z. **19,** Rep. 289) entsteht aus Fe oder Stahl magnetisches Oxyd, wenn es während der Oxydation durch feuchte Luft oder durch Wasserdampf von einer T. bis 500° C. anhaltenden Erschütterungen ausgesetzt wird, oder wenn die Oxydation bei hohen Tn. durch H_2O erfolgt, ferner bei der Verbrennung des Fe in O und bei der anodischen Oxydation desselben. Sonst ist das entstandene Oxyd immer unmagnetisch. — Nach Stapff (J. Min. **1895,** I, 69) bestand der Rost an 2000 Jahre alten Eisennägeln aus den Gruben von Mazzaron aus Magneteisenstein und hat sich dieser auf nassem Wege gebildet. Eine derartige Bildung sei auch in Gruben des Siegerlandes aus Eisenspath im Kontakte mit Basalt erfolgt und zwar durch Entwässerung zuvor entstandener Hydrate infolge Einwirkung von Thermalwässern.

Nach William Thomson (J. S. J. **13,** 118) schützen von den üblichen Anstrichfarben nur die Mennige enthaltenden gut vor Korrosion und dem Rosten in Seewasser. Leitende Verbindung mit Cu erhöht, mit Zn verhindert die Korrosion, wovon für den Schutz des Fe bei baulichen Konstruktionen Gebrauch zu machen wäre. Bei der Wahl des Materials für Dampfkessel wäre zu berücksichtigen, dass die Berührung von verschiedenen Stahl- und Eisensorten innerhalb leitender Flüss. Anlass zum Auftreten schädlicher galvanischer Ströme geben kann. Das Brüchigwerden der Eisenplatten entlang den Niethlinien und das Abbrechen der Niethköpfe in Kesseln, in welchen Natronlauge abgedampft wird, führt Thomson auf die mechanische Wirkung des sich unter den Niethköpfen und zwischen den Eisenplatten krystallinisch ausscheidenden NaOH zurück, da die Lauge an sich nach seinen Versuchen keinen schädlichen Einfluss auf das Fe ausübe.

Thermochemische Daten zu den Oxyden des Fe.

$FeO + \frac{1}{3}O = \frac{1}{3}Fe_3O_4 + 12{,}6$ Cal. (Le Chatelier, C. r. **120,** 623).
$Fe + O = FeO + 32{,}3$ Cal. (Le Chatelier l. c.).
$2Fe + 3O = Fe_2O_3 + 3 \times 32{,}4$ Cal. (Le Chatelier l. c.).
$FeO \,.\, CO_2 + \frac{1}{3}O = \frac{1}{3}Fe_3O_4 + CO_2 + 0$ Cal. (Le Chatelier l. c.).

Ferrisalze. Zur raschen Reduktion von Ferrisalzlsgn. empfiehlt G. T. Morgan (The Analyst **26,** 225) das Zn-Cu-Paar, erhalten durch Einlegen von 8 g Zn-Granalien in 200 ccm einer 10%igen Lsg. von $CuSO_4$. — Die Reduktion von Ferriverbindungen mittelst Zn und Säuren vollzieht sich nach L. Storch (B. Oe. F. **15,** 9) nicht durch den naszirenden H, sondern direkt: $Fe_2(SO_4)_3 + Zn = 2FeSO_4 + ZnSO_4$; besser als Zn wirkt Cu, am besten in Form von Draht, welcher die ganze Flüss. durchzieht.

Die von Seubert und seinen Mitarbeitern bezüglich der Einwirkung von Ferrisalzen auf Jodide festgestellten Thatsachen (S. 223) vom Standpunkte der Theorie von Arrhenius betrachtet (F. W. Küster, Z. anorg. Ch. **11,** 165).

Ferrite. Fe_2O_3 liefert mit basischen Oxyden im elektrischen Ofen krystallinische Ferrite, welche im Gegensatze zu den bei Tn. bis zur Weissglut entstehenden sehr unbeständig sind und auch nicht rein erhalten werden konnten (Dufau, A. ch. [7] **12**, 257).

Eisenoxyd wird durch kochende starke Alkalilauge in das entsprechende Ferrit übergeführt, welches in der Lauge etwas lösl. ist. Bei fortgesetztem Erh. wird das Ferrit krystallinisch (van Bemmelen und Klobbie, J. pr. [2] **46**, 497). — Kryst. Alkaliferrite erhielt F. Haber (Z. Elektroch. **7**, 215) durch Kochen stark alkalischer manganfreien Lsgn. von Alkaliferraten und Stehenlassen der Lsgn. bei gew. T. in farblosen Kryst. mit ungefähr 18 % Fe_2O_3. Sie zerfallen rasch an der Luft unter Bildung von Eisenhydroxyd. Die Oxydationsstufe des Fe in alkalischen Ferritlsgn. ergab sich durch Titration mit $SnCl_2$ in stark alkalischer Lsg. und Bestimmung des Ueberschusses des $SnCl_2$ nach dem Ansäuern mit Jodlsg. (Haber, Z. Elektroch. **7**, 724).

Eisenperoxyd. Nachdem das Studium der Autoxydation von alkalischen Lsgn. von Ferrooxalat, Ferrotartrat und Ferrocitrat (Manchot und Herzog, Z. anorg. Ch. **27**, 307) ergeben hatte, dass hierbei kein H_2O_2 entsteht, fanden Manchot und Glaser (ibid. **27**, 420) bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von As_4O_6 als Acceptor und K_2CO_3 als alkalisches Agens, dass bei der Autoxydation von Ferrotartrat und -citrat das Verhältniss des aktivirten zu dem zur Bildung von Eisenoxyd verbrauchten O 1:1 ist, und dass sich vermuthlich primär Eisensuperoxyd, FeO_2, bildet (vergl. S. 117). Die Einwirkung von $FeSO_4$ auf H_2O_2 bei Gegenwart von KJ in neutraler Lsg., welche keine katalytische Reaktion ist, verläuft nach Manchot und Wilhelms (B. **34**, 2479) so, als ob intermediär nicht das Superoxyd FeO_2, sondern Fe_2O_5, bezw. das Superjodid FeJ_5 entstünde oder auch eine Anlagerung von H_2O_2 stattfände, welches jedoch besonders befähigt sein müsste, J in Freiheit zu setzen.

Ferrate. Durch Schmelzen von Fe_2O_3 mit NaOH, Alkalikarbonat, -nitrat oder -chlorat vermochte Rossell (siehe S. 800) keine Ferrate zu gewinnen, ebenso Knobloch (Pharm. Z. **44**, 780); vergl. dagegen Moeser (A. P. **233**, 521) und Hoehnel (Pharm. Z. **44**, 799).

Näheres über elektrolytische Bildung von Alkaliferraten durch anodische Oxydation verschiedener Eisensorten in Alkalilaugen, sowie durch anodische Oxydation von Ferritlsgn., F. Haber (Z. Elektroch. **7**, 215).

Eisen und Chlor.

Ferrochlorid. *Wasserfreies* $FeCl_2$ addirt trockenes NH_3 zu der leicht oxydirbaren Verbindung $FeCl_2 . 6NH_3$, welche im H-Strome und im Vakuum 1, bei 100° 4 Mol. NH_3 abgibt (A. S. Miller, Am. **17**, 570). — Nimmt bei gew. T. unter spontaner Erwärmung bis 40° C. lebhaft 5—6 Mol. NH_3 auf. Die entstandene weisse pulverige Verbindung bildet an der Luft sofort Eisenhydroxyd, bleibt bei Luftabschluss bis 78° unverändert, entlässt bei 100° rasch NH_3, fährt

damit ohne Bildung von NH_4Cl bis 300° fort, beginnt bei 335° nachzudunkeln und zu schmelzen, während reichlich NH_4Cl sublimirt, entwickelt von 433° an N und hinterlässt einen Eisennitrid enthaltenden Rückstand. Die Bildung von Hydrazin konnte nicht nachgewiesen werden (G. J. Fowler, Ch. N. **82**, 245).

H. Lescoeur (A. ch. [7] **2**, 78; Bl. [3] **11**, 853) hat durch Messung der Dissociationsspannung die Existenz der *Hydrate:* **$FeCl_2 + 6H_2O$, $FeCl_2 + 4H_2O$, $FeCl_2 + 2H_2O$, $FeCl_2 + H_2O$** nachgewiesen. $FeCl_2 + 4H_2O$ entsteht aus **$FeCl_2 + 6H_2O$** durch Sättigung dessen bei 20° ges. Lsg. mit HCl; nach Sabatier (Bl. [3] **11**, 546; [3] **13**, 598) scheidet sich das Tetrahydrat auch aus nicht saurer Lsg. ab. Seine Lösungswärme bei 14° beträgt + 2,7 Cal. (Sabatier). Das Hexahydrat vermochte Sabatier nicht zu erhalten.

Frisch gefälltes HgO erzeugt je nach seiner Menge in einer Lsg. von $FeCl_2$ Hg_2Cl_2 und $FeCl_3$ oder einen schwarzen, Hg_2Cl_2 enthaltenden, rasch gelbbraun werdenden Niederschlag, welcher gegen siedendes H_2O beständig ist und an heisse HNO_3 oder HCl sehr basisches (?) $FeCl_3$ abgibt (A. Mailhe, C. r. **132**, 1560).

Ferrichlorid. *Bildung.* Wirkt HCl-Gas plötzlich auf Fe_2O_3 bei 450—500°, so verflüchtigt sich das gebildete $FeCl_3$ ohne Rückstand, ebenso bei 180—200°, wenn das HCl etwas freies Cl enthält. Hingegen verbleibt bei Einwirkung von reinem HCl-Gas bei 180—200° ein röthlicher bis lachsfarbener, bei nochmaligem Erh. weiss werdender Rückstand, welcher die Reaktionen der Ferroverbindungen zeigt (Gooch und Havens, Sil. [4] **7**, 370; Z. anorg. Ch. **21**, 21).

Das *Molekulargewicht* in alkoholischer und ätherischer Lsg., bestimmt nach der Siedemethode, entspricht der Formel $FeCl_3$ (P. Th. Müller, C. r. **118**, 644).

Sublimirtes $FeCl_3$ absorbirt bei gew. T. 6 MG. trockenen NH_3, gibt hiervon 1 MG. an einen trockenen Luftstrom bei gew. T., 2 MG. bei 100°, 5 MG. bei 200° ab. Bei 280° tritt vollständige Zersetzung ein. **$FCl_3 . 6NN_3$** ist nicht hygroskopisch und geht in Berührung mit H_2O in $Fe(OH)_3$ über. Eine reduzirende Wirkung übt NH_3 unter den angegebenen Bedingungen auf $FeCl_3$ nicht aus (A. S. Miller, Am. **17**, 570). — Bildet mit flüssigem NH_3 bei Ausschluss von H_2O eine nur bei niedriger T. beständige Eisenammoniumverbindung (O. T. Christensen, Z. anorg. Ch. **4**, 227). — Wird bei der Sublimations-T. durch NO unter Bildung von NOCl zu $FeCl_2$ reduzirt (V. Thomas, C. r. **120**, 447).

Hydrate. Ausser den Hydraten $FeCl_3 + 6H_2O$ vom S. 37° und $FeCl_3 + 2^1/_2H_2O$ erschloss Bakhuis Roozeboom (O. **10**, 477) durch systematische Untersuchung der Löslichkeitsverhältnisse die Existenz von $FeCl_3 + 3^1/_2H_2O$ und $FeCl_3 + 2H_2O$. Siehe dort auch die Bildungswärmen dieser Hydrate und die Dampfspannung ihrer Lsgn.

Nach Lescoeur (A. ch. [7] **2**, 78; Bl. [3] **11**, 853) scheint zufolge der von ihm gemessenen Dissociationsspannung ausser $FeCl_3 + 6H_2O$ und $FeCl_3 + 2^1/_2H_2O$ auch $FeCl_3 + 4H_2O$ zu existiren, letzteres in rothen, tafelförmigen Kryst. $FeCl_3 + 6H_2O$ ist das einzige

stark wasserhaltige Salz, welches an trockener Luft nicht verwittert, sondern sich unter Verlust von H_2O verflüssigt. Die Dampfspannung des festen Salzes ist demnach grösser als die der Lsg. Vergl. hierzu Sabatier (Ch. C. **1889**, I, 274 und Bl. [3] **11**, 546).

Dissociation in der Lösung. Fe_2Cl_6 existirt nur in der konzentrirtesten Lsg. unzersetzt, wird bei steigender Verdünnung vorerst zu $\overset{+}{Fe_2Cl_4} . \overset{-}{Cl_2}$ gelockert und weiterhin zu Fe_2Cl_4 und Cl_2 dissociirt, wenn diesen Zerfallsprodukten die Möglichkeit geboten ist, neutralen elektrischen Zustand anzunehmen. Sekundär wird dann HCl und das Oxychlorid Fe_2Cl_4O oder $Fe_2O_3 . 2Fe_2Cl_6$ gebildet, wobei sich ein je nach der T. veränderlicher Gleichgewichtszustand mit der HCl und dem H_2O einstellt. Noch weiter gesteigerte Verdünnung hat den vollständigen Zerfall des Fe_2Cl_6 zur Folge. Durch die vorstehenden Annahmen erklärt sich, warum eine Lsg. mit 126 Thln. Fe_2Cl_6 auf 100 Thle. H_2O mit Ferricyankalium sofort Berlinerblau und Cl liefert, Fe sich in Fe_2Cl_6-Lsg. als Chlorür auflöst, zwischen Fe und Pt in einer Lsg. von Fe_2Cl_6 eine Potentialdifferenz auftritt, welche mit steigender Verdünnung bis zu einer Lsg. mit 40% Fe_2Cl_6 zunimmt, um bei weiterer Verdünnung zu fallen, und im geschlossenen Elemente Fe | Fe_2Cl_6 | Pt sich in gleicher Zeit mehr Fe löst als bei Unterbrechung des Stromkreises (Spring, Bl. Ac. r. Belg. [3] **34**, 255).

Eine bis zur Farblosigkeit verd. Lsg. von $FeCl_3$ wird durch Zusatz von wenigen Tropfen Glycerin, Aethyl- oder Methylalkohol intensiv gelb und zwar durch Zurückdrängung der elektrolytischen Dissociation. Vielleicht ist beim Glycerin auch die Bildung eines komplexen Ions im Spiele. Mässig konz. Lsgn. von Zuckerarten üben eine derartige Wirkung nicht aus (H. Ditz, Ch. Z. **25**, 109).

Hydrolyse. Aus der Wärmeentwickelung und Farbenänderung beim Verd. von $FeCl_3$-Lsg. schliesst Lemoine (C. r. **116**, 880) auf Dissociation zu lösl. Eisenhydroxyd und HCl. — Bei einer Verdünnung von 1 : 125000 ist eine Lsg. von $FeCl_3$ innerhalb 24 Stunden vollständig zu kolloidalem $Fe(OH)_3$ und HCl hydrolysirt. In konzentrirteren Lsgn. schreitet je nach der Konz. die Hydrolyse bis zur Bildung von $FeCl_2OH$ oder $FeCl(OH)_2$ vor. In diesen Hydroxychloriden ist das Cl gegen K des $K_4Fe(CN)_6$ umsetzbar. So entsteht lösl. Berlinerblau und $Fe(OH)_3$, welch letzteres mit dem in der Lsg. befindlichen hydrolytisch abgespaltenen HCl $FeCl_3$ zurückbildet (Antony und Gigli, G. **25**, II, 1). — $FeCl_3$ in konz. Lsg. geht bei 150—200° im Einschmelzrohre in $Fe_2O_3 . 2FeCl_3$, bei 200—300° in $Fe_2O_3 . FeCl_3$, oberhalb 300° in $(Fe_2O_3)_3 . 2FeCl_3$ über; dieselben Produkte entstehen bei gleichen Tn. beim Ueberleiten von H_2O-Dampf führendem CO_2 über $FeCl_3$ im offenen Rohre; bei 400° erzeugt unter diesen Umständen überschüssiger H_2O-Dampf Hämatit (G. Rousseau, C. r. **116**, 188). — Bei der Hydrolyse des Ferrichlorids, -nitrats, -sulfats stehen die für die Vollständigkeit der Zersetzung nöthigen Mengen H_2O im Verhältnisse von 1 : 0,99 : 0,61, verhalten sich somit sehr nahe wie die Affinitätskonstanten der zugehörigen Säuren (Antony und Gigli, **26**, I, 293). — Während eine Lsg. von reinem $FeCl_3$ im Dunkeln und im Lichte, eine FCl_2 enthaltende im Dunkeln klar bleibt, scheidet letztere im Lichte

das Oxychlorid $FeCl_3 . 6Fe_2O_3 + 9H_2O$ aus (Roeser, J. Pharm. Chim. [6] 2, 250). — Gleichzeitige hydro- und elektrolytische Dissociation der Lsgn. des $FeCl_3$, Goodwin (O. **21**, 1).

Sonstiges Verhalten. Bis zur Farblosigkeit verd. Lsgn. von $FeCl_3$ nehmen noch bei einem Gehalte von weniger als $^1/_{3000}$ in der Wärme gelbliche Färbung an (Apéry, Bl. [3] **15**, 979). — Aus verd. Lsgn. von $FeCl_3$ in H_2O und in Methylalkohol wird namentlich nach Belichtung das Fe durch Thierkohle aufgenommen. Wasserfreie organische Lösungsmittel, welche weder H_2O noch Methylalkohol enthalten, zersetzen das $FeCl_3$ erst nach längerer Belichtung (Oechsner de Coninck, C. r. **130**, 1551; **131**, 275). — Ueber das Verhalten des $FeCl_3$ und der Ferrisalze im Allgemeinen gegen Jodide und HJ siehe S. 223. — Einwirkung von $FeCl_3$ auf Metalljodide, Seubert und Gaab (Z. anorg. Ch. **9**, 212).

Die Reduktion von $FeCl_3$ durch $SnCl_2$ ist zufolge ihrer Geschwindigkeit bei Ausschluss freier HCl eine Reaktion dritter Ordnung: $2FeCl_3 + SnCl_2 = 2FeCl_2 + SnCl_4$, bei Anwesenheit von freier HCl — allerdings nicht ganz vollständig — eine zweiter Ordnung (A. A. Noyes, O. **16**, 546; siehe auch O. **21**, 16, und Kalenberg, J. Am. Ch. Soc. **16**, 314). — Lsgn. von basischem $FeCl_3$, säurefreie stark verd. Lsgn. von $FeCl_3$, wenn sie längere Zeit gestanden sind, Ferrisalzlsgn., welche mit Natriumacetat versetzt worden sind, zeigen die Rhodanidreaktion erst nach Zusatz von genügenden Mengen freier Mineralsäuren (H. Schulze, Ch. Z. **17**, 2).

Basische Ferrichloride. Beim Erh. des Abdampfrückstandes einer Lsg. von $FeCl_3$ auf 125° entsteht ein basisches Chlorid, in welchem Fe : Cl = 1 : 1. Durch Zusatz von H_2O und einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ entsteht eine in H_2O unlösl. Verbindung (basisches Sulfat?). Dies kann zur Abscheidung des Fe benutzt werden (P. Nicolardot, C. r. **133**, 686). — Frisch gefälltes HgO erzeugt in einer Lsg. von $FeCl_3$ einen rothen gelatinösen Niederschlag von Eisenoxychlorid (A. Mailhe, C. r. **132**, 1560).

Basische Ferrichloride siehe auch S. 759.

Walden (Z. anorg. Ch. **7**, 331) hat durch Mischung der einzelnen Chloride in schwach salzsaurer Lsg., Einengen und Abkühlen die nachstehenden **Ferridoppelchloride** erhalten:

$CsCl . FeCl_3 + ^1/_2 H_2O$ aus 50 g CsCl und 180 g $FeCl_3$; Wassergehalt infolge grosser Hygroskopizität unsicher; dünne gelbe Nadeln, an der Luft rasch roth werdend.

$2KCl . FeCl_3 + H_2O$ aus 50 g KCl und 15 g $FeCl_3$; kurze Prismen von der Farbe des Kaliumbichromats, äusserst hygroskopisch; bereits von Fritsche dargestellt (III, S. 314).

$2RbCl . FeCl_3 + H_2O$ aus 50 g RbCl und 10 g $FeCl_3$; röther wie das vorhergehende Salz; nicht hygroskopisch; im Uebrigen diesem sehr ähnlich. Beide Salze lassen sich trotz der Neigung, Alkalichlorid abzuscheiden, unverändert umkryst.

$2CsCl . FeCl_3 + H_2O$ aus 50 g CsCl und 3 g $FeCl_3$; röther als die zwei vorhergehenden Salze, ihnen sonst sehr ähnlich; nicht hygro-

skopisch. Zeigt beim Umkrystallisiren keine Neigung, CsCl abzuspalten.

$2NH_4Cl . FeCl_3 + H_2O$ aus 50 g NH_4Cl und 70 g $FeCl_3$; den Salzen vom gleichen Typus sehr ähnlich, jedoch tief rubinroth; äusserst hygroskopisch. Siehe III, S. 314.

$3CsCl . FeCl_3 + H_2O$ aus 50 g CsCl und 0,5—2,5 g $FeCl_3$; gut krystallisirend in kleinen kompakten Büscheln von radialer Struktur von der Farbe des Natriumbichromats.

Die von Godefroy (A. P. [3] **9,** 343) beschriebene Verbindung $3RbCl . FeCl_3$ existirt nach Walden (l. c.) wahrscheinlich nicht.

Zahlenangaben über die Gleichgewichtszustände des Systems H_2O, NH_4Cl, $Fe_2Cl_6 + 12H_2O$ nebst Diskussion dieser Zahlen, Bakhuis Roozeboom (O. **10,** 145).

Eisen und Brom.

Ferrobromid. *Trockenes* $FeBr_2$ verhält sich gegen NH_3-Gas ähnlich wie $FeCl_2$ (G. J. Fowler l. c.).

Hydrate. $FeBr_2 + 4H_2O$ aus dem nachfolgenden Hydrate durch Erw. auf 45—50°; kleine hellgrüne Kryst., an der Luft durch Oxydation bräunlich werdend (Volkmann). Verliert sein H_2O bei 200° ohne zu schmelzen.

$FeBr_2 + 6H_2O$ erhielt Volkmann (Ж. [5] **26,** 239) aus einer nach $FeBr_2 + 9H_2O$ zusammengesetzten Lsg. in Form sehr kleiner, grüner, seidenartiger Kryst.

H. Lescoeur (A. ch. [7] **2,** 78; Bl. [3] **11,** 853) hat aus der Messung der Dissociationsspannung die Existenz von $FeBr_2 + 2H_2O$ und $FeBr_2 + H_2O$ erschlossen.

Walden (Z. anorg. Ch. **7,** 337) erhielt nachstehende sehr unbeständige **Ferroferridoppelbromide** von tiefdunkelgrüner Farbe neben freiem Br, als er versuchte, die entsprechenden Ferridoppelbromide darzustellen:

$KBr . FeBr_2 . 2FeBr_3 + 3H_2O$ aus 50 g KBr und 250 g $FeBr_3$; würfelförmige Kryst.;

$RbBr . FeBr_2 . 2FeBr_3 + 3H_2O$ aus 50 g RbBr und 150 g $FeBr_3$; scheinbar rhombisch.

Ferribromid. $FeBr_3 + 6H_2O$, kugelige Aggregate dunkelgrüner Nädelchen (Bolschakoff, J. russ. ch.-phys. Ges. **30,** 389).

Fe_2Br_6 dissociirt in wässeriger Lsg. ähnlich wie Fe_2Cl_6 (Spring l. c.; vergl. S. 759).

In ähnlicher Weise wie die S. 760 beschriebenen Doppelchloride erhielt Walden (l. c.) nachstehende durchwegs tiefdunkelgrüne, fast schwarze **Ferridoppelbromide,** welche sich nicht ohne Zersetzung umkryst. liessen:

$CsBr . FeBr_3$ aus 50 g CsBr und 100 g $FeBr_3$; dünne Nadeln;

$NH_4Br . FeBr_3 + 2H_2O$ aus 50 g NH_4Br und 250 g $FeBr_3$; zerfliesslich;

2RbBr . FeBr$_3$ + H$_2$O aus 50 g RbBr und 60 g FeBr$_3$; kurze Prismen, nicht luftbeständig;

2CsBr . FeBr$_3$ + H$_2$O aus gleichen Mengen der Komponenten; gleicht dem vorhergehenden Salze; verhältnissmässig luftbeständig.

Kalium- und Ammoniumdoppelbromide vom Typus 2MBr.FeBr$_3$ vermochte Walden nicht darzustellen.

Ferrichloridbromid FeCl$_2$Br aus FeCl$_2$ und überschüssigem Br nach Austreibung des unverbundenen Br durch CO$_2$; dunkelbraunrothe undurchsichtige Kryst., im reflektirten Lichte grün, zerfliesslich, llösl. in H$_2$O, Alk., Ae., zerfällt in der Wärme in Fe$_2$Cl$_4$ und Br, lässt sich jedoch in Br-Dampf unzersetzt sublimiren (Lenormand, C. r. **116,** 820).

Eisen und Jod.

Ferrojodid FeJ$_2$, erhalten durch Erh. von Eisenpulver in J-Dampf und CO$_2$ unter völligem Ausschluss von O, bildet entweder dünne rothbraun durchscheinende Blättchen oder glasig glänzende dicke undurchsichtige Platten, optisch einaxig, bei Einwirkung von Ae. Aetzfiguren zeigend, welche hexagonale Symmetrie andeuten. Kann auch in kleinen gelben Blättchen erhalten werden, welche noch hygroskopischer sind als die braunen Kryst. Letztere schmelzen bei 80,5°. Das J wird bei gew. T. nur äusserst langsam, vollständig bei hoher T. durch O verdrängt. An der Luft färbt sich FeJ$_2$ weissgrau und zerfliesst allmählich zu einer braunen Flüss. Die weisse Substanz FeJ$_2$ + 2H$_2$O dürfte ein Gemisch von FeJ$_2$ und grünem FeJ$_2$ + 4H$_2$O sein, deren Farben sich kompensiren (C. Loring Jackson und J. H. Derby, Am. **24,** 15).

FeJ$_2$. 6NH$_3$ aus den Komponenten; amorphes weisses Pulver, verliert auch in inerten Gasen NH$_3$ und geht in ein luftbeständiges braunes Pulver über; löst sich unter Wärmeentwickelung in H$_2$O; absorbirt bis 74% Br, indem es NH$_4$Br . JBr bildet. Anilinverbindung FeJ$_2$. 6C$_6$H$_5$NH$_2$ (Jackson und Derby l. c.).

Aus nach Smith (III, 319) bereiteten Lsgn. von FeJ$_2$ erhielt Volkmann (Ж. [5] **26,** 239) nachstehende **Hydrate**:

FeJ$_2$ + 4H$_2$O durch Verdunsten der Lsg. von FeJ$_2$ im Exsiccator; dünne, symmetrische, sechsseitige Tafeln, je nach dem Feuchtigkeitsgehalte zwischen 90° und 98° schmelzend; die Kryst. werden bei etwa 50° schwarz und nehmen beim Erkalten die ursprüngliche grüne Farbe wieder an. Aehnlich verhält sich auch die Lsg. des FeJ$_2$. (Siehe auch Jackson und Derby l. c.)

FeJ$_2$ + 6H$_2$O durch Abkühlen einer nach FeJ$_2$ + 8,5H$_2$O zusammengesetzten Lsg. auf — 16° in Form dünner Nadeln oder durch langsames Abkühlen derselben Lsg. nach Einwerfen eines Kryst. des Hexahydrates in Form hellgelber dünner Prismen. Zerfällt bei + 8° zum Tetrahydrat.

FeJ$_2$ + 9H$_2$O durch Abkühlen der vom vorhergehenden Hydrate abgegossenen Mutterlauge auf — 11° in Form grösserer grüner Kryst.,

durch Einwerfen eines Fragmentes der bei — 30° erstarrten nach $FeJ_2 + 9H_2O$ zusammengesetzten Kryst. in eine auf — 10° abgekühlte Lsg. der Zusammensetzung $FeJ_2 + 10,5H_2O$ in Form kleiner tafelförmiger Kryst. Dasselbe Hydrat entsteht durch Abkühlen einer Lsg. $FeJ_2 + 8,5H_2O$ auf 10°, Abgiessen vom ausgeschiedenen Hexahydrat und weitere Abkühlung der Mutterlauge. Ist weniger zerfliesslich als die wasserärmeren Hydrate und schmilzt bei 0—2,5°.

H. Lescoeur (A. ch. [7] **2,** 78; Bl. [3] **11,** 853) hat aus der Dissociationsspannung die Existenz von $\mathbf{FeJ_2 + 6H_2O}$, $\mathbf{FeJ_2 + 2H_2O}$ und $\mathbf{FeJ_2 + H_2O}$ abgeleitet.

Ferrijodid dissociirt in wässeriger Lsg. ähnlich wie Fe_2Cl_6 (Spring l. c.; vergl. S. 759).

Eisen und Fluor.

Ferrofluorid $FeFl_2$ durch Erh. von Fe oder $FeFl_2$ in HFl-Gas bei sorgfältigem Ausschlusse der Luft und Feuchtigkeit; glänzende klinorhombische Prismen vom SG. 4,09 (Poulenc, C. r. **115,** 941).

Kryst. Eisenfluorid $FeFl_3$ entsteht durch Erh. des amorphen auf 1000° im HFl-Strome, wobei es sich theilweise, ohne zu schmelzen, verflüchtigt; kleine grünliche, stark lichtbrechende Kryst., mitunter von gelben Prismen — vermuthlich Oxyfluorid — begleitet. Wird auch durch Erh. von Fe_2O_3, wasserhaltigem $FeCl_3$ oder $FeFl_3$ in HFl-Gas erhalten (Poulenc).

Amorphes Eisenfluorid $FeFl_3$ entsteht durch Einwerfen von wasserhaltigem Fluorid in geschmolzenes NH_4Fl und Erh. des so gebildeten Ammoniumferrifluorids (vergl. III, 319) in einem Strome inerten Gases (Poulenc, C. r. **115,** 941).

Konz. Lsgn. von Ferrifluorid enthalten neben Fe_2Fl_6 auch $FeFl_3$; das Fluorid zeigt in wässeriger Lsg. nur geringe elektrolytische Dissociation (Speranski, J. russ. phys.-ch. Ges. St. Petersb. **24,** 304).

Nachstehende Ferrifluoride entstehen beim Vermengen der Lsgn. der einfachen Fluoride, gleichgültig, ob diese im molekularen Verhältnisse 1 : 1 oder einem davon verschiedenen stehen, und unabhängig vom Gehalte der Lsgn. an HFl beim Stehen über CaO (Weinland und Köppen, Z. anorg. Ch. **22,** 266):

$\mathbf{FeFl_3 . FeFl_2 + 7H_2O}$, erbsengelbe, gut ausgebildete, rhomboëderähnliche Kryst., ziemlich lösl. in verd. HFl;

$\mathbf{FeFl_3 . ZnFl_2 + 7H_2O}$, kleine schwach röthliche Kryst., sehr wlösl. in verd. HFl.

Eisen und Schwefel.

FeS. Ferro- und Ferrisalze werden zwar in der Kochhitze nicht von $Na_2S_2O_3$ allein, wohl aber nach Zusatz von NH_4Cl und NH_3 als FeS gefällt (Faktor, Pharm. Post **33,** 317).

$\mathbf{Fe_4S_5}$ fand Bucca (Z. Kryst. **25,** 398) in einem monatelang auf Rothglut erh. gewesenen Retortenkitt einer Schwefelraffinerie zu Catania

in Form kleiner, hexagonaler, irisirender, stark magnetischer Täfelchen mit SG. 4,545, Härte 3,5.

Pyrit FeS_2 in sehr kleinen messinggelben Pentagonaldodekaëdern, Würfeln, Kombinationen beider und in Kombinationen von Würfeln mit Dyakisoktaëdern erhielt Glatzel (Z. anorg. Ch. **4,** 186) durch Erh. von wasserfreiem $FeCl_2$ mit P_2S_5.

J. Loczka (B. u. H. Z. **52,** 209) fasst den Pyrit als eine Ferroverbindung $Fe\left\langle\begin{matrix}S\\|\\S\end{matrix}\right.$ auf, weil er, mit konz. H_2SO_4 gekocht, so wie Ferroverbindungen und wie metallisches Fe ein in dünnen rhombischen Tafeln vom Winkel 92° kryst. $Fe_2(SO_4)_3$ liefert, während unter gleichen Umständen aus Ferriverbindungen pulveriges $Fe_2(SO_4)_3$ entsteht.

Thioferrate existiren anscheinend nicht. Die von Fremy durch die Annahme der Bildung von Thioferrat erklärte Grünfärbung von Ferratlsgn. durch H_2S ist auf die Bildung von Manganat aus vorhandenem Permanganat zurückzuführen (Rossell, J. Am. Ch. Soc. **17,** 670).

Eine Reihe von neuen **Alkaliferrisulfitsulfaten** hat K. A. Hofmann (Z. anorg. Ch. **14,** 282) dargestellt.

$\mathbf{SO_3 = Fe - SO_4K}$ entsteht durch mehrwöchentliches Stehen von feingepulvertem Eisenammoniumalaun unter Kaliumbisulfitlsg. als gelbrothes krystallinisches Pulver — aus feinen doppeltbrechenden Nadeln bestehende Globulite. Schwer lösl. in kaltem H_2O.

$\mathbf{SO_3 = Fe - SO_4NH_4 + H_2O}$ aus Eisenammoniumalaum und $NH_4 . HSO_3$ oder $NaHSO_3$. Gleicht dem vorhergehenden K-Salze. In kaltem und heissem H_2O kaum lösl. Bei längerem Kochen mit H_2O entweicht etwas SO_2 und bleibt ein rothes Pulver ungelöst.

$\mathbf{KSO_4 - Fe = (SO_3K)_2}$ entsteht durch monatelange Digestion von Kaliumeisenheptanitrososulfonat mit überschüssigem wässerigen $NaHSO_3$ unter Luftabschluss bei + 4°. Prächtig glänzende dunkelgelbe Blätter mit starker Doppelbrechung und sehr lebhaften Polarisationsfarben in H_2O bei gew. T. kaum lösl. Beim Kochen mit H_2O tritt Zersetzung ein unter Bildung von $Fe(OH)_3$, H_2SO_4, $FeSO_4$.

$\mathbf{NaSO_4 - Fe = (SO_2Na)_2 + 6H_2O}$. Man lässt unter öfterem Schütteln bei nicht mehr als 15° $NaHSO_3$ durch mehrere Tage auf eine ges. alkoholische Lsg. von Natriumeisenheptanitrososulfonat einwirken; orangegelbes glänzendes schuppiges Pulver, unter dem Mikr. kleine, glänzende, gelbe, flache Prismen von schwacher Doppelbrechung mit gerader Auslöschung. Unlösl. in kaltem H_2O.

$\mathbf{\overset{III}{Fe}_2(SO_3)_4SO_4K_4 + 5H_2O}$ vielleicht $SO_4[\overset{III}{Fe}(SO_3K)_2]_2$. Man lässt 100 ccm einer bei gew. T. ges. alkoholischen Lsg. von Kaliumheptanitrososulfonat mit 50 ccm käuflicher Lsg. von $NaHSO_3$ bei gew. T. stehen. Die ausgeschiedene schön gelbe glänzende Krystallmasse wird mit Alk. und dann mit wenig H_2O gewaschen. Unter dem Mikr. doppeltbrechende Nadeln von gerader Auslöschung. Zersetzt sich beim Kochen mit H_2O unter Bildung von Ferrosalz, H_2SO_4, $Fe(OH)_3$.

$\overset{III}{Fe}_2SO_4(SO_3)_4Na_2H_2 + 2H_2O$, vielleicht $SO_4[Fe(SO_3Na)(SO_3H)]_2$. Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ wird in 30%iger Lsg. von $NaHSO_3$ unter Zusatz von je 10 ccm wässeriger H_2SO_3 auf je 190 ccm Bisulfitlsg. gelöst, die tiefbraunrothe Flüss. über H_2SO_4 verdunstet, die sich vorerst ausscheidende rothe amorphe Masse zeitweilig entfernt und das sich schliesslich bildende Gemenge gelber Kryst. von $\overset{III}{Fe}(SO_3)_2SO_4Na_3 + 6H_2O$ und grünlicher Kryst. durch längere Zeit in lose bedecktem Becherglase mit Natriumbisulfitlsg. stehen gelassen. Hierdurch wird das Gemenge in homogene hellolivengrüne verfilzte Nädelchen der Verbindung $\overset{III}{Fe}_2SO_4(SO_3)_4NaH_2 + 2H_2O$ umgewandelt.

Ferrosulfat. Technische Darstellung von $FeSO_4$ aus FeS_2 bezw. FeS (O. Meurer, D.R.P. 110681 und 114392). — Technische Gewinnung von $FeSO_4$ aus Pyrit bei gleichzeitiger Gewinnung von S, A. Buisine (P. **15,** 233). — C. Dreyfus (J. S. J. **12,** 690) verwendet zur Darstellung von $FeSO_4$ die theerige H_2SO_4 von der Raffination des Petroleums und die eisenhaltigen Abfälle der Anilinfabrikation.

$FeSO_4 + 7H_2O$ verliert 3 Mol. H_2O rasch bei gew. T. über H_2SO_4, 3 weitere Mol. unter theilweiser Oxydation bei 60—80°, 2/6 Mol. zwischen 100—160°, 1/6 Mol. zwischen 160—300°, während das letzte 1/2 Mol. aus dem oxydirten Salze erst beim Glühen entweicht. Genügend lange der Luft ausgesetzt, verwittert Eisenvitriol, ohne sehr oxydirt zu werden, zu $FeSO_4 + H_2O$. Weitere Einzelheiten über den Gang der freiwilligen Oxydation von Eisenvitriollsgn. und dessen Wechselwirkung mit Eisenhydroxyd und basischem Ferrisulfat, die Hydrolyse des entstehenden Ferrisulfats im Originale (Scharizer, Z. Kryst. **30,** 209; **32,** 338).

Die Oxydation von Ferrosulfat durch Seewasser kann nicht ausschliesslich durch das darin vorhandene Calciumjodat hervorgerufen sein (Sonstadt, Ch. N. **74,** 316). — $FeSO_4$ und H_2O_2 können, gegen Brode und Traube, besonders bei niedriger T. neben einander existiren (Manchot und Wilhelms, B. **34,** 2479). — Die Reaktion zwischen $FeSO_4$, H_2O_2 und KJ in saurer Lsg. ist eine katalytische. Die J-Abscheidung wird durch freie Säure verzögert, weil sie die Oxydation des Ferrosalzes, sowie die Anlagerung von O oder H_2O_2 an die Ferriverbindung verlangsamt (Manchot und Wilhelms, B. **34,** 2479). — Frisch gefälltes HgO erzeugt in einer Lsg. von $FeSO_4$ einen aus Hg, Hg_2SO_4 und $Fe_2(SO_4)_3 . Fe_2O_3 . nH_2O$ bestehenden amorphen gelben Niederschlag (A. Mailhe, C. r. **132,** 1560). — Bei der Elektrolyse von Lsgn. des $FeSO_4$ im Dunkeln vertieft sich die Färbung und wird die zur Abscheidung von Fe nöthige Potentialdifferenz um 0,3 Volt grösser; Belichtung erzeugt nun einen schleimigen grünen Niederschlag; Tichwinsky (J. russ. phys.-chem. Ges. **25,** I, 311; B. R. **26,** 762; P. A. [2] Beibl. **18,** 1060) erklärt diese Veränderungen durch die Bildung eines basischen Salzes $FeO . FeSO_4$.

$Fe_2(SO_4)_3 . 3Na_2SO_4 + 6H_2O$ ist der von Mackintosh (Ch. C. **1890,** II, 336) und von Genth und Penfield (ibid. 336) beschriebene

Ferronatrit und mit diesem identisch Frenzel's **Gordaït**; Krystallmessung Arzruni und Frenzel (Z. Kryst. **18**, 595).

Ferrocuprisulfat $Fe_5Cu_2(SO_4)_7 + 7H_2O$ durch Zusatz von konz. H_2SO_4 zu den gemischten Lsgn. der einfachen Sulfate; rothbraun, in H_2O mit blaugrüner Farbe lösl. (A. Scott, Proc. Ch. Soc. **1896/7**, Nr. 177).

(Fe, Zn)SO_4 + H_2O, (Fe, Mn)SO_4 + H_2O, (Fe, Cr)SO_4 + H_2O wurden analog dem vorhergehenden Salze $Fe_5Cu_2(SO_4)_7 + 7H_2O$ erhalten (A. Scott, Soc. **71**, 564).

Ferroaluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 . FeSO_4 + 24H_2O$ hat Forchhammer als vulkanische Efflorescenz auf Island, Paterson (Ch. N. **72**, 289; Soc. **69**, 66) in Form weisser Krystallaggregate als Auswitterung auf Ziegeln gefunden, welche der Wirkung von SO_2 ausgesetzt waren.

Ferrisulfat. Natürliche Ferri-, sowie Ferriferro-, Ferrinatrium- und Ferriferronatriumsulfate aus Chile: Coquimbit, $Fe_2(SO_4)_3 . 9H_2O$, amethystfarbig, durchscheinend bis durchsichtig, derb bis krystallinisch; Amarantit, $Fe_2O(SO_4)_2 . 7H_2O$, roth, krystallinisch von Copiapit begleitet; $Fe_2O(SO_4)_2 . 4H_2O$, orangefarbig, pulverig, den Copiapit und Amarantit begleitend; Römerit, $FeSO_4 . Fe_2(SO_4)_3 . 13{,}7H_2O$, braun krystallinisch; Copiapit, $91(2Fe_2O_3 . 5SO_3 . 18H_2O) + 22(FeSO_4 . H_2O) + 5(Na_2SO_4 . H_2O)$; Ferronatrit, $Fe_2(SO_4)_3 . 3Na_2SO_4 . 6H_2O$ mit Copiapit und Coquimbit vorkommend, lichtgrüne dem Wawellit ähnliche Aggregate; $4FeSO_4 . Fe_2O(SO_4)_2 . 19H_2O$; $(428FeSO_4 . H_2O) + 40(2Fe_2O_3 . 5SO_3 . 4H_2O) + 71Na_2SO_4$; $(487FeSO_4 . H_2O) + 16(2Fe_2O_3 . 5SO_3 . 18H_2O) + 5Na_2SO_4$, Mackintosh (Sil. [3] **38**, 242).

$2Fe_2O_3 . SO_3 + 8H_2O$ ist die Zusammensetzung eines **basischen Ferrisulfats** von Parys Mount, Anglesey, orangefarbige, ockerige Substanz, mikrokryst., optisch isotrop (A. H. Church, Z. Kryst. **28**, 205).

Hermite und Dubosc (J. S. J. **12**, 452) erzeugen Ferrisulfat aus Ferrosulfat durch Elektrolyse von dessen mit $MgCl_2$ oder auch mit anderen Metallchloriden versetzten Lsgn.

C. Dreyfus (J. S. J. **12**, 690) verwendet zur Darstellung von Ferrisulfat die bei der Reinigung des Benzols abfallende H_2SO_4.

Ferrisulfat wird in einer Verd. 1 : 60000 vollständig zu nicht kolloidalem $Fe(OH)_3$, bei geringeren Verd. zur Mono- und Dihydroxylverbindung hydrolysirt, beide, weil gefärbt, basische Salze (Antony und Gigli, G. **26**, I, 293; J. **1896**, 571—573, woselbst auch Näheres).

$Fe_2(SO_4)_3$ zerstört H_2O_2 weit langsamer als $FeSO_4$ (Manchot und Wilhelms, B. **34**, 2479).

Einwirkung von Ferrisulfat auf Metalljodide und auf HJ, Seubert und Rohrer (Z. anorg. Ch. **7**, 137; siehe S. 223).

A. und P. Buisine (C. r. **115**, 661) verwenden $Fe_2(SO_4)_3$ zur Reinigung von Abwässern und (Bl. [3] **9**, 468) als Desinfektionsmittel.

Die **Eisenalaune** des K, Rb, Cs schmelzen in derselben Reihenfolge bei 33, 60, 105°, wie auch die entsprechenden Aluminiumalaune einen mit dem AG. des Alkalimetalls steigenden S. aufweisen. Aus dem unter der Blutwärme liegenden S. des K-Fe-Alauns erklärt sich

dessen grosse Zersetzlichkeit und die Schwierigkeit seiner nur bei niedrigen Tn. möglichen Darstellung (H. Erdmann, Z. Naturw. **1894**, 113).

Geschwindigkeit der Reduktion des Eisenalauns durch Rohrzucker und gleichzeitige Inversion des nicht oxydirten Zuckerantheiles (J. H. Long, J. Am. Ch. Soc. **19**, 683).

Howe und Neal (J. Am. Ch. Soc. **20**, 759) gewinnen Eisenalaune durch anodische Oxydation von Ferrosulfat und der entsprechenden Alkalisulfate:

$Rb_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$, fast unlösl. (Howe und Neal l. c.).
$Cs_2SO_4 . Fe_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ (Howe und Neal l. c.).

Eisen und Selen.

FeSe aus Fe und H_2Se bei Rothglut; muss von etwas überschüssigem Se durch schliessliches Erh. auf helle Rothglut in H befreit werden; geschmolzene amorphe Masse (Fonzes-Diacon, C. r. **130**, 1710; Bl. [3] **23**, 811).

Fe_2Se_3 aus Fe_2O_3 durch H_2Se bei Dunkelrothglut; graublaues krystallin. Pulver (Fonzes-Diacon l. c.).

Fe_3Se_4 und **Fe_7Se_8** entstehen je nach der Reaktions-T. beim Ueberleiten von H_2Se über glühendes Fe_3O_4 und $FeCl_3$ (Fonzes-Diacon l. c.).

$FeSe_2$ aus $FeCl_3$ und mit N verd. H_2Se unterhalb Dunkelrothglut. Wird von HCl nicht angegriffen (Fonzes-Diacon l. c.).

Die Eisenselenide werden sämmtlich durch H bei heller Rothglut zu FeSe reduzirt, durch O in Fe_2O_3 und SeO_2, durch rauchende HNO_3 in Selenite übergeführt, durch Cl leicht, durch HCl um so schwerer angegriffen, je reicher an Se sie sind (Fonzes-Diacon l. c.).

Eisen und Tellur.

Durdenit $Fe_2(TeO_3)_3 + 4H_2O$, grünlichgelbes Mineral in einem Te führenden Quarzkonglomerate von Honduras, verschieden von Genth's Ferrotellurit und Hillebrand's Emmonsit (Dana und Wells, Sil. [3] **40**, 78).

Eisen und Stickstoff.

Eisennitrid Fe_2N_2 oder $\begin{matrix}Fe\\|\\Fe\end{matrix}\rangle N{-}N\langle\begin{matrix}Fe\\|\\Fe\end{matrix}$ entsteht durch Erh. von trockenem $FeCl_2$ oder $FeBr_2$, ferner von Eisenamalgam, am besten von feinem Eisenpulver in NH_3-Gas. Wenig magnetisch; SG. 6,35. Beginnt sich in N bei 600°, in Luft unter Bildung von Fe_2O_3, N und Spuren von Stickoxyden bei 200° zu zersetzen. Cl bildet $FeCl_3$ und N, aber keinen Chlorstickstoff, Br greift nur wenig, J in ätherischer Lsg. nicht an. Verd. H_2SO_4 und HCl, HCl-Gas langsam bei 220°, rasch bei

350°, H_2S bei 200° bilden die entsprechenden Ferro- und Ammoniumsalze. HNO_3 greift, auch wenn konz., nur langsam an. NO wirkt wie O von 120° ab, bei 170° heftig, CO_2 oxydirt das Nitrid bei 530°, H_2O-Dampf bildet bei 100° langsam NH_3, Na und C liefern beim Erh. NaCN, Phenol lässt unverändert, Jodäthyl erzeugt bei 200—230° Olefine mit Spuren von Paraffinen, aber kein Amin (G. J. Fowler, Ch. N. **68**, 152; Proc. Ch. Soc. **16**, 209; Soc. **79**, 285). Bildungswärme + 3,04 Cal. (Fowler und Hartog, Soc. **79**, 299; Proc. Ch. Soc. **16**, 210; Ch. C. **1901**, 215).

Ein Eisennitrid, durch H_2O leicht zersetzlich, bildet sich beim Erh. einer Mischung von fein gepulvertem Calciumkarbid mit Eisenpulver an der Luft auf Rothglut (Rossell, C. r. **121**, 941).

Ferrobleikaliumnitrit $FePbK_2(NO_2)_6$. Eine durch Umsetzung von $FeSO_4$ mit $Pb(NO_3)_2$ erhaltene Lsg. von $Fe(NO_3)_2$ wird zu einer KNO_3 und $NaNO_2$ enthaltenden Lsg. gebracht und das gleiche bis doppelte Vol. Alk. zugefügt. Tief und feurig orangegelb gefärbtes Pulver, beim Aufbewahren vollkommen beständig (Przibylla, Z. anorg. Ch. **15**, 438).

Ferrobleiammoniumnitrit, dargestellt, aber nicht analysirt, ähnlich dem vorhergehenden Salze (Przibylla l. c.).

Dem Ferrobleikaliumnitrit entsprechende Ca-, Sr- und Baryumtripelnitrite konnten nicht rein erhalten werden (Przibylla l. c.).

Ferronitrat $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$ wird bei Zimmer-T. erhalten. Hält sich bei gew. T. nur 1—2 Tage, länger bei 0°. Doch tritt auch hier schliesslich Oxydation ein. Nur wenig oberbalb des S., 60,5°, tritt sofortige Zersetzung unter Gasentwickelung ein. Beim Stehen über H_2SO_4 wird die Zersetzung innerhalb weniger Minuten bemerkbar. Es ist demnach die Darstellung eines wasserärmeren Hydrates ausgeschlossen, wohl aber existirt ein wasserreicheres Hydrat, vermuthlich $Fe(NO_3)_2 + 9H_2O$, bei niedrigerer T., wie aus nachstehender Löslichkeitstabelle zu ersehen:

Löslichkeit.

Hydrat	Temperatur	Prozente der Lsg. an $Fe(NO_3)_2$	Mol. H_2O auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_2$
$Fe(NO_3)_2 + 9H_2O$ . .	— 27	35,66	18
	— 21,5	36,10	17
	— 19	36,56	17
	— 15,5	37,77	16
$Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$ . .	— 9	39,68	15
	0	41,53	14
	+ 18	45,14	12
	+ 24	46,51	11
	+ 60,5	62,50	6

Die Kurve des Hydrates mit $9H_2O$ schneidet demnach die des Hexahydrates bei etwa 12° und endigt im kryohydratischen Punkte

— 28°, wo sie auf die Gefrierpunktskurve stösst, für welche die Bestimmungen ergaben:

bei	— 14,5	— 19	— 21°
	29,76	32,36	33,33 % der Lsg. an $Fe(NO_3)_2$,
	23,62	20,91	20,01 Mol. H_2O auf 1 Mol. $Fe(NO_3)_2$

(R. Funk, B. **32,** 101).

Ferrinitrat wird bei einer Verdünnung von 1:80000 vollständig, bei 1:15000 bis 1:20000 zu Mono- und Dihydroxylverbindungen, $FeOH(NO_3)_2$ und $Fe(OH)_2NO_3$, bei weniger als 1:15 nicht erheblich hydrolysirt, wobei im letzteren Falle durch Wechselwirkung zwischen dem Nitrat und der Monohydroxylverbindung Schönbein's Nitratoxyd, $Fe_2O(NO_3)_4$, entsteht. Die in den verschiedenen Lsgn. eintretenden Gleichgewichte sind bei Konstanz der Bedingungen stabil; werden jedoch jene z. B. durch Zusatz von Ferrocyankalium gestört, so wird das ursprüngliche Ferrisalz zurückgebildet. Die Mono- und Dihydroxylverbindung sind farblos, somit nicht als basische Salze, sondern als saure Salze der Disalpetersäure $H_4N_2O_7$ und Orthosalpetersäure H_5NO_5 zu betrachten:

$$Fe(OH)(NO_3)_2 = Fe(HN_2O_7) \text{ und } Fe(OH)_2NO_3 = Fe(H_2NO_5)$$

(Antony und Gigli, G. **26,** I, 293; Einzelheiten im Originale und J. **1896,** 568—571). — Ferrinitrat dissociirt in wässeriger Lsg., jedoch schwierig nach $Fe_2(NO_3)_6 = Fe_2(NO_3)_4 + N_2O_5 + O$ (Spring l. c.; vergl. S. 759).

Die nachstehenden **Verbindungen des $FeCl_2$ mit NO** sind sehr hygroskopisch, bei gew. T. nicht dissociirt, die mit dem höchsten Gehalte an NO ohne, die anderen mit Gasentwickelung in H_2O lösl.; Alkalien bilden mit ihren O-freien Lsgn. grauweisse, dann durch Grünblau schwarz werdende Niederschläge. Eine mit NO ges. Ferrosalzlsg. entwickelt auf Zusatz von Alkali durch mehrere Stunden N_2O und N, die Lsgn. der auf trockenem Wege gewonnenen Verbindungen entwickeln mit Alkali kein Gas (V. Thomas, C. r. **121,** 204).

$FeCl_2 . NO + 2H_2O$ durch Einleiten von NO in eine ges. Lsg. von $FeCl_2$ in Ae. und Verdunsten der Lsg. über H_2SO_4; schwarze Nadeln neben syrupöser Mutterlauge (V. Thomas, C. r. **120,** 447).

$FeCl_2 . NO$ aus dem vorhergehenden durch Trocknen auf Thon bei 60°; kleine gelbe Kryst.; liefert mit Eisencyanid einen weissen veränderlichen Niederschlag (V. Thomas l. c.). Diese zwei Verbindungen dürften dem von Graham und Peligot (III, S. 309, 328) aus Ferrosalzen in gelöster Form erhaltenen entsprechen.

Oberhalb 60° bildet NO aus trockenem $FeCl_3$ bei längerer Einwirkung eine nicht flüchtige rothe Substanz **$5FeCl_2 . NO$** und einen braunen Dampf, welcher sich zu einem braunen Pulver verdichtet, **$FeCl_2 . NO$** (Thomas, C. r. **121,** 128).

$2FeCl_3 . NO$ aus den Komponenten bei gew. T.; sehr hygroskopisch, verliert an der Luft sein NO, hinterlässt beim Glühen Fe_2O_3 (V. Thomas, C. r. **120,** 447).

$4FeCl_3 . NO$ aus den Komponenten bei ca. 60° rothes Pulver, sonst wie das vorhergehende Produkt (V. Thomas l. c.).

4FeCl$_2$. NO$_2$ aus $FeCl_2$ und NO_2 bei Ausschluss von Feuchtigkeit; an trockener Luft und im Vakuum beständig (V. Thomas, C. r. **124,** 366).

4FeBr$_2$. NO$_2$, wie die analoge Cl-Verbindung erhalten, von ähnlichen Eigenschaften (V. Thomas, C. r. **124,** 366).

Verbindung von 1 Mol. NO mit 10—12 Mol. FeBr$_2$ (Zus. nicht genauer ermittelt) entsteht durch Erh. von $FeBr_3$ in NO; in trockener Luft und im Vakuum beständig, wird durch H_2O in $FeBr_2$ und NO zerlegt, die dann in nicht näher ermittelter Weise auf einander einwirken. Die Einwirkung von NO auf wässerige Lsg. von $FeBr_2$ ergibt ein anderes und die auf ätherische Lsg. wieder ein anderes Produkt. Letzteres besteht aus einem Syrup, in welchem sich kleine Nädelchen ausscheiden, ersteres aus einer schwarzen Flüss. Die Verbindungen mit einem geringeren NO-Gehalte unterscheiden sich von den reinen Ferrosalzen dadurch, dass sie nicht wie diese NO_2 aufnehmen (V. Thomas, C. r. **124,** 366).

Eisennitrososulfid $NO . Fe[S . Fe(NO)_2]_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ erhielten Marie und Marquis (C. r. **122,** 137) durch Erh. einer Aufschlämmung von frisch gefälltem FeS in der Lsg. der 3fachen Gewichtsmenge $NaNO_2$ auf dem kochenden Wasserbade bis zum Verschwinden des FeS in schwarzen Kryst., welche sich nach 12stündigem Stehen ausscheiden; lösl. in H_2O, Alk., Chloroform, Aceton, Essigäther, llösl. in Ae., unlösl. in Benzol und Ligroin. Bildet mit kochender Kalilauge $Fe(OH)_3$ und ein neues Nitrososulfid, mit H_2O bei 220° $(NH_4)_2SO_4$, Ferrioxyd und N, bei 200° neben $(NH_4)_2SO_4$ auch $(NH_4)_2S_2O_3$ und $(NH_4)_2SO_3$, mit konz. H_2SO_4 neben anderem S und NO.

Tetranitrosoeisensulfonate. Durch Einwirkung von NO auf Eisenvitriol und Merkaptane der aliphatischen und aromatischen Reihe bei Gegenwart von Kalilauge entstehen Verbindungen, welche mit dem Di- oder Tetranitrosoeisenäthylmerkaptid von Pawel, $Fe(NO)_2SC_2H_5$, analog bezw. identisch sind, so $Fe(NO)_2SC_6H_5$. Die Aethylverbindung, schwarze hexagonale Platten, llösl. in absol. Alk., Ae., Aceton, CS_2 und in H_2O, S. 78°, hat nach der kryoskopischen Bestimmung ein der Formel $\mathbf{Fe_2(NO)_4S_2(C_2H_5)_2}$ entsprechendes MG. Das Phenylderivat bildet glänzend schwarze blätterige Kryst. vom S. 179 (Hofmann und Wiede, Z. anorg. Ch. **9,** 265; **11,** 288).

Kaliumeisenheptanitrososulfonat ergab nach kryoskopischen Bestimmungen von Marchlewski und Sachs (Z. anorg. Ch. **3,** 175) ein der Formel $Fe_4(NO)_7S_3K$ entsprechendes MG. Die von Rosenberg (III, 343) dargestellten Verbindungen gehören in dieselbe Reihe, da aus ihnen das schwerlösl. und charakteristische $Fe_4(NO)_7S_3Tl$ dargestellt werden konnte. Die Abweichungen in der Zusammensetzung der von Rosenberg, Roussin und Porczinsky dargestellten Eisennitrososulfonate erklären sich durch Unreinheit der Substanzen.

$\mathbf{Fe_4(NO)_7S_3Cs + H_2O}$, mattschwarzes, wlösl. Krystallpulver (Hofmann und Wiede, Z. anorg. Ch. **9,** 295).

$\mathbf{Fe_4(NO)_7S_3Rb + H_2O}$, schwarzes kryst. Pulver (Hofmann und Wiede l. c.).

$Fe_4(NO)_7S_3NH_4$ entsteht auch beim Durchleiten von NO durch eine wässerige Aufschlämmung von frisch gefälltem FeS, sowie durch ein Gemenge von $Fe(OH)_2$ und CS_2, wobei theilweise Reduktion des NO Anlass zur Bildung von NH_3 gibt (Hofmann und Wiede l. c.).

$Fe_4(NO)_7S_3Tl$ enthält wahrscheinlich kein Krystallwasser (Hofmann und Wiede l. c.).

Die Atomgruppen $-S\overset{I}{M}$ in den Salzen der Eisentetranitrososulfonate (III, S. 343 und 344) lassen sich durch die Thiosulfatreste $-SO_2O\overset{I}{M}$ ersetzen. Dadurch entstehen die **Eisendinitrosothiosulfate** (Eisentetranitrosothiosulfate, falls man die Formel verdoppelt) der Zusammensetzung $Fe(NO)_2S_2O_3\overset{I}{M}$ oder $Fe(NO)_2SSO_2O\overset{I}{M}$. Diese Salze werden erhalten durch Einwirkung von $FeSO_4$ auf eine Lsg. von KNO_2 und $K_2S_2O_3$ und Extraktion der Reaktionsmasse durch Aceton oder Alkohol oder besser durch Einleiten von NO in eine konz. wässerige Lsg. von 200 g $FeSO_4$ und 300 g $\overset{I}{M}_2S_2O_3$, solange sich die Menge der krystallinisch auftretenden Dinitrosothiosulfate noch vermehrt: $2\overset{I}{M}O_3S_2-Fe-S_2O_3\overset{I}{M}+4NO=2(NO)_2FeS_2O_3\overset{I}{M}+\overset{I}{M}_2S_4O_6$. Die Bildung des Tetrathionats als Nebenprodukt ist nicht sicher gestellt (K. A. Hofmann und O. E. Wiede, Z. anorg. Ch. **8**, 318). Die Lsgn. der Alkalidinitrosothiosulfate, insbesondere des Na-Salzes lassen beim Kochen leicht Salze der Eisenheptanitrososulfosäure entstehen, indem sich die Sulfongruppe abspaltet (Hofmann und Wiede, Z. anorg. Ch. **9**, 295).

Kaliumeisendinitrosothiosulfat $Fe(NO)_2S_2O_3K + H_2O$, bronzeglänzende, rothbraune Blättchen, in kaltem H_2O sehr wenig, in warmem relativ schwer lösl., unlösl. in absolutem, lösl. in 50%igem Alk., lösl. in warmem Aceton, unlösl. in Ae. 0,01 g genügt, um 1 L. H_2O intensiv gelb zu färben. Lässt sich bei 80° aus H_2O umkryst. (Hofmann und Wiede l. c.).

Natriumeisendinitrosothiosulfat $Fe(NO)_2S_2O_3Na + 2H_2O$, glänzend schwarze Blättchen, mitunter büschelig gestellte lange Nadeln; löslicher und zersetzlicher als das K-Salz (Hofmann und Wiede l. c.).

Ammoniumeisendinitrosothiosulfat $Fe(NO)_2S_2O_3NH_4 + H_2O$, glänzend schwarze Krystallflimmer; ziemlich beständig, lässt es sich aus H_2O fast ohne Zersetzung umkryst. und wird so in Form grosser Platten erhalten; in H_2O wlösl. (Hofmann und Wiede l. c.).

Verhalten dieser Salze gegen Alkalien, NH_3, konz. H_2SO_4, sowie Absorptionsspektra im Originale. Das Fe der Dinitrosothiosulfate lässt sich durch Anwendung der entsprechenden Sulfate an Stelle des $FeSO_4$ durch Co oder Ni ersetzen (Hofmann und Wiede l. c.).

Rubidiumsalz $Fe(NO)_2S_2O_3Rb + H_2O$, diamantglänzende, schwarze spiessige Kryst., schwerer lösl. als das K und Na, leichter als das Cs-Salz (Hofmann und Wiede, Z. anorg. Ch. **9**, 295).

Cäsiumsalz $Fe(NO)_2S_2O_3Cs$, dem vorhergehenden ähnlich (Hofmann und Wiede).

Ein Tl-Salz konnte von Hofmann und Wiede nicht gewonnen werden.

Eisen und Phosphor.

Eisenphosphide. Nach v. Jüptner (Oe. Z. B.-H. **42,** 208) ist der P im Fe einerseits in Form von Körnchen von $\mathbf{Fe_3P}$ und $\mathbf{Mn_3P_2}$, andererseits mehr oder weniger gleichmässig vertheilt in der übrigen Grundmasse enthalten. Die kryst. Phosphide bleiben bei Behandlung des Fe mit verd. HCl ungelöst zurück, während der in anderer Weise gebundene P Anlass zur Entwickelung von PH_3 gibt. Die Menge des PH_3 entwickelnden P wächst mit dem Kaltbruche. Da P-reicheres Fe leichter schmilzt und dann flüssiger ist als P-armes, müssen die oben erwähnten Phosphidkryställchen sich durch Erstarren aus dem Schmelzflusse gebildet haben zu einer Zeit, zu welcher die umschliessende Fe-Masse bereits erstarrt war. Der höhere P-Gehalt des Manganphosphids lässt es verständlich erscheinen, warum Mn dem schädlichen Einflusse des P entgegenwirkt.

$\mathbf{Fe_2P}$ durch 5 Min. langes Erh. von 100 Thln. Kupferphosphür mit 10 Thln. Eisenfeile im elektrischen Ofen mittelst eines Stromes von 900 Amp. und 45 Volt; grauweisse glänzende Nadeln, SG. 6,57, unlösl. in Säuren, lösl. in HNO_3 + HFl (Maronneau, C. r. **130,** 656).

Das aus $FeCl_3$ erhaltene Phosphid, **FeP** (III, 345), gibt an HCl sowohl Fe als P ab, wird jedoch von Ammoniumcitratlsg. nicht angegriffen; im Cl-Strome erh., wird es als $FeCl_2$ und PCl_5 verflüchtigt (Dennis und Cushman, J. Am. Ch. Soc. **16,** 477).

$\mathbf{Fe_2P_3}$ durch Erh. von P und $FeCl_3$ in CO_2 in zwei getrennten Schiffchen bis zum Weichwerden des Glases; mikroskopische, harte, metallglänzende, nicht magnetische Kryst.; unlösl. in HCl, HNO_3, Königswasser, beständig bis zur Rothglut, gibt beim Glühen P ab, wird von Cl erst bei der Erweichungs-T. des Glases, von Br bei sehr hoher T. stärker angegriffen (Granger, C. r. **122,** 936).

$\mathbf{Fe_4P_3}$ aus Fe und PCl_3 bei Rothglut neben $FeCl_2$; kleine eisengraue, sehr glänzende Kryst.; wlösl. in Königswasser, leicht angreifbar durch Cl und durch schmelzende Alkalien; verliert beim Glühen P (Granger, C. r. **123,** 176; Bl. [3] **15,** 1086).

Beim Erh. eines Gemenges von Eisenphosphid und Ferripyrophosphat im Cl-Strome wird auch von letzterem ein Theil verflüchtigt (Dennis und Cushman, J. Am. Ch. Soc. **16,** 477).

Neutrales Ferriphosphit $Fe_2(HPO_3)_3$ existirt nur als Lsg. Frisch gefälltes $Fe(OH)_3$ löst sich in H_3PO_3 zu einer weingelben Flüss., aus welcher es durch KOH und NH_3 nicht wieder, durch $(NH_4)_2S$ in Form von FeS erst beim Kochen gefällt wird. Diese Lsg. lässt beim Verd. mit H_2O einen weissen Niederschlag von theilweise basisch gewordenem Ferriphosphit fallen (Grützner, A. P. **235,** 693).

Bildung der **natürlichen Eisenphosphate**, A. Gautier (C. r. **116,** 1491).

Ferrophosphat, Darstellung, E. J. Evans (Pharm. J. Trans. [4] **4,** 141; Ch. C. **1897,** I, 580).

Tertiäres Ferriorthophosphat liefert mit zureichenden Mengen Salzsäure oder H_2SO_4 farblose Lsgn., von welchen nur die salzsaure durch einen Ueberschuss der Säure gelb wird. In dem einen Falle entsteht neben H_3PO_4 $FeCl_3$, welches zu gefärbten Ferriionen dissociirt, im anderen Falle neben H_3PO_4 und sauren Ferriorthophosphaten Ferrisulfat, welch letzteres so wie die Ferriphosphate keine Ferriionen bilden soll. Die Einwirkung des NH_3 verläuft umkehrbar nach: $FePO_4 + 3NH_4OH \rightleftarrows (NH_4)_3PO_4 + Fe(OH)_3$, wobei immer ein Theil des $FePO_4$ mit brauner Farbe in Lsg. bleibt (Caven, J. S. J. **15,** 17).

Eine in gelinder Wärme mit $Ca_3(PO_4)_2$ ges. Lsg. von $FeCl_3$ koagulirte bei der Dialyse, sobald das Aussenwasser schwächere Chlorreaktion zu zeigen begann. Das ausgeschiedene **Hydrogel** enthielt 44,26 % P_2O_5 und 55,74 % Fe_2O_3, löst sich in NH_3 zu einer vollkommen klaren braunen Flüss. und gibt in dieser Form bei der Dialyse gegen Ammoniakwasser seine Phosphorsäure grösstentheils ab (E. A. Schneider, Z. anorg. Ch. **5,** 84).

Lsgn. von Ferriphosphat in ca. 3%igem humussaurem Ammonium, sowie in Ferrisulfatlsgn. lassen beim Verd. oder beim Erw. das Eisenphosphat fast vollständig fallen (E. A. Schneider l. c.).

Bei der Darstellung des **Ferripyrophosphats** aus reinem $Na_2P_2O_7$ tritt eine Umwandlung in Orthophosphat nicht ein (Ridenour, Am. J. Pharm. **72,** 125).

Ferroorthosulfophosphat $Fe_3(PS_4)_2$ entsteht beim Erh. von FeS mit P_2S_5 durch 1—2 Stunden auf dem Sandbade, ½ Stunde auf dem Drahtnetze über einem Einbrenner und schliesslich über der freien Flamme eines Dreibrenners und hinterbleibt nach Reinigung des Produktes mit verd. HCl in Form tiefschwarzer Krystallblättchen, welche auf der Haut wie Graphit abfärben, die Flamme fahlweiss färben und an der Luft erh. SO_2 entwickeln (Glatzel, Z. anorg. Ch. **4,** 186).

Ferrothiopyrophosphat $Fe_2P_2S_7$ durch Erh. von FeS und P_2C_5 im berechneten Verhältnisse im Rohre; kryst. Verbindung (Ferrand, A. ch. [7] **17,** 388; C. r. **122,** 621).

Eisensulfophosphid Fe_2PS_3 analog dem vorhergehenden dargestellt (Ferrand l. c.).

Eisenthiophosphit aus FeS, P und S; hexagonale schwarze, metallglänzende Blättchen, beständig gegen Säuren und Alkalien (Ferrand l. c.).

Eisen und Arsen.

Eisenarsenid FeAs wurde, mit SnS vergesellschaftet, theils in stahlgrauen rhombischen Kryst., theils in glänzenden monoklinen Tafeln, letztere der Zusammensetzung FeSnSAs, auf dem Herde eines alten Zinnofens in Truro, Cornwall, gefunden; in FeSnSAs war ein Theil des Fe durch Co ersetzt (Headden, Sil. [4] **5,** 93).

Eisenarsenit $Fe_2(AsO_3)_2$ fand sich nach nicht ganz 1jährigem Gebrauche in dem Gusseisenzylinder des Deaconapparates an den Kontaktkugeln in Form schön braunrother monokliner Kryst., daneben

seltener dünne Tafeln von $Fe_2(AsO_3)_2 + 10 H_2O$ (Arzruni und Schütz, Z. Kryst. **23,** 529).

Ferriorthoarsenate. Primäres: $Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 16,7 H_2O$; sekundäres: $2 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 22,5 H_2O$; tertiäre: $Fe_2O_3 . As_2O_5 . (8—10) H_2O$, $Fe_2O_3 . As_2O_5 . 4 H_2O$ **(Skorodit)**, $Fe_2O_3 . As_2O_5 . H_2O$; vierbasische: $4 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 15,4 H_2O$ **(Pharmakosiderit)**, $4 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 20,4 H_2O$, $4 Fe_2O_3 . 3 As_2O_5 . 33,5 H_2O$ hat Metzke (Z. anorg. Ch. **19,** 457) durch Wechselwirkung von Eisenammoniumalaun- und Natriumarsenatlsgn., wo nöthig auch Arsensäurelsgn., erhalten. Eigenschaften und Einzelheiten der Darstellung im Originale.

$CuFe_4As_4O_{17}$ $= 2 Fe_2O_3 . CuO . 2 As_2O_5$, schwärzliche, halbmetallischglänzende, nadelige trikline Kryst. an der Deacon'schen Kontaktmasse nach längerem Gebrauche (Arzruni und Schütz, Z. Kryst. **23,** 529; vergl. oben).

Eisen und Antimon.

Eisenantimonat der ungefähren Zus. $2 FeO . Sb_2O_5$ ist der **Tripuhyt** von Tripuhy, Brasilien (Hussak und Prior, N. Jahrb. f. Min. **1899,** I, 41).

Ferrostibian aus den Sjö-Gruben in Schweden, im Wesentlichen ein Ferromanganostibiat, Igelström (Sil. [3] **39,** 160; J. Min. **1890,** I, 248); grosse schwarze Kryst., anscheinend monoklin, im Dünnschliffe blutroth durchsichtig mit halbmetallischem Glanze und braunschwarzem Striche.

Eisen und Kohlenstoff.

Vorkommen von Eisenkarbid (Cohenit) im terrestrischen Eisen von Ovifak, C. Cohen (Ann. k. k. Hofmus. Wien **1897,** 42; Jahrb. f. Min. **1898,** I, 264), im terrestrischen Nickeleisen von Niakornak bei Jacobshavn, Grönland, E. Cohen (N. Jahrb. f. Min. **1898,** II, 386).

Eisenkarbide bestimmter Zusammensetzung. Fe_4C. Zementstahl mit durchschnittlich 0,74 % C hinterliess nach verd. HCl (1 : 4) 5 % eines hellgrauen Pulvers von starkem Metallglanze der Härte 5,2—5,3, wenig P und 6,6 % C enthaltend. Dieses Karbid gleicht etwa dem des Weisseisens, F_4C, mit 5,1 % C; es enthält immer Puddelschlacke. Die Zementation erfolgt anscheinend unter Vermittelung der geschmolzenen Schlacke durch CO, welches durch mikroskopische Risse eindringt (Behrens und van Linge, Fr. **33,** 513). Mikroskopisches Gefüge des Zementstahlkarbids im Originale.

Das Sättigungsvermögen des reinen Fe für C beträgt 4,63 % entsprechend dem Karbid Fe_4C (Perey), das des Mn berechnet sich zu 7,75 entsprechend etwa $Mn_{2-3}C$, das des Cr zu 11,6 entsprechend Cr_2C. Die C-Kapazitäten scheinen unabhängig vom begleitenden Fe. Die Verringerung des Sättigungsvermögens des Fe durch die begleitenden Nichtmetalle beruht anscheinend auf Ersatz des C durch diese Elemente im Verhältnisse ihrer AG. (v. Jüptner, Oe. Z. B.-H. **44,** 447; Ch. Z. **20,** Rep. 241).

Fe_3C mit 6,63 % C (Zementit) erhielt E. D. Campbell (Am. **18,** 836) als Rückstand der elektrolytischen Auflösung von angelassenem Tiegelgussstahl in 4 %iger HCl mit 1,29 C in einer Ausbeute von 9,66 % nach entsprechender Reinigung durch Schlämmen und Behandlung mit Kalilauge. Hellgraues Pulver mikroskopischer Blättchen, vollständig lösl. in heisser mässig konz. HCl unter Bildung von H, Aethan, wahrscheinlich Butan und Olefinen, welche vorwiegend aus Butylen bestanden. Campbell stellt sich dieses Karbid als Olefinderivat vor, in welchem die Gruppe —Fe—Fe—Fe— als Substituent für je 2H vorhanden sei. Die primären Produkte der Einwirkung von HCl wären Olefine und H, welche sich theilweise zu Paraffinen addirten. — Der harte Bestandtheil des Zementstahls aus Puddeleisen von Dannenmora — weissliche Körner mit 6,6 % C und der Härte 5 — dürfte nach Behrens und van Linge (R. **13,** 155; Fr. **33,** 513) Fe_3C sein. — Ein gleich zusammengesetztes Eisenkarbid Fe_3C von denselben Eigenschaften entsteht in reichlicher Menge beim Erh. von Fe mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen auf etwa 3000° und raschem Abkühlen des Produktes mittelst H_2O. SG.[16] 7,07. Verbrennt als Pulver bei 150°, wird von trockenem O nicht angegriffen, erglüht bei 500° in S-Dampf (Moissan, C. r. **124,** 716).

Erh. auf 800° und langsames Erkalten oder Erh. auf 1000° und rasches Abkühlen lässt das Fe_3C im Eisen unverändert. Hingegen geht der grössere Theil des C in Graphit über, wenn das auf 1000° erh. Karbid langsam gekühlt wird, und eine vollständige Umwandlung seines C erfolgt nach Erh. auf 1400° bei langsamer Abkühlung. Si-freies Fe nimmt beim Schmelzen mit C höchstens 4,81 % davon auf, weit mehr bei Gegenwart von Si. Unterhalb der Schmelz-T. gehen ins Fe 2,95 % C ein, davon 0,53 % als Graphit. Durch Einwirkung von $CaCl_2$ bei heller Rothglut, wobei das Eisenkarbid im Stahl nicht, wohl aber das Fe angegriffen wird, lässt sich die Existenz eines solchen Karbids bei dieser T. erweisen (E. H. Saniter, J. **1897,** 837).

Die Anwendung der Lösungsgesetze auf die Lsgn. von C, Si und Mn in Fe (H. v. Jüptner, Oe. Z. B.-H. **46,** 537, 591) führt zum Schlusse, dass Fe und Stahl je nach C-Gehalt und T. verschiedene polymere Karbide der allgemeinen Formel C_nFe_{3n} enthält und zwar bei höherer T. und in abgeschrecktem Zustande einfachere als bei niedriger T. und langsamem Erkalten.

Aus späteren Berechnungen, welche auf den Versuchen von Roberts-Austen über die Schmelz-Tn. von C-haltigem Fe fussen, zieht v. Jüptner den Schluss, dass das MG. des gelösten C, welchen er sich ionisirt vorstellt, 24 sei, und dass das MG. bei wachsenden C-Konzentrationen steigt, weil bei solchen die Schmelzpunkterniedrigung der Konz. nicht mehr proportional sei (Oe. Z. B.-H. **48,** 15, 29, 86).

FeC_2 aus $Fe(CN)_2$, S. 786.

FeC_3 ist nach Mylius, Foerster und Schoene (Z. anorg. Ch. **13,** 38; B. **29,** 2991) das im geglühten Schmelz- und Schmiedestahl von 0,1—3 % C enthaltene Eisenkarbid, welches in weissglänzenden bis 1 mm langen Nadeln und Blättchen zurückbleibt, wenn man den Stahl elektrolytisch mittelst Chromschwefelsäure, verd. HCl, verd. H_2SO_4, am besten aber mittelst normaler Essigsäure löst. Dieses Karbid ist in

verd. Säuren langsam lösl. Bei fraktionirter Lsg. ändert es seine Zusammensetzung nicht, ist daher eine einheitliche Verbindung. Von heisser HCl wird es bis auf geringe Verunreinigungen vollständig gelöst, indem sich H, Kohlenwasserstoffgase von der Dichte des Pentans, N im Volumverhältnisse 923 : 63 : 14 bilden. Dabei wird der C hauptsächlich in Form flüss. Kohlenwasserstoffe abgeschieden. H_2O greift es bei gew. T. nicht an, lässt bei 140° brennbare Gase, bei Rothglut H, CO, CO_2, nicht aber CH_4 entstehen. Das feuchte Karbid ist leicht oxydirbar zu hydratischem Fe_2O_3 und einer braunen C-Verbindung, trocken nicht leicht veränderlich, nur unter Umständen pyrophorisch. Bei starker Glühhitze zerfällt es zu C und C-haltigem Fe mit 4,6 % C. Das beschriebene Karbid ist identisch mit dem von Weinschenk im Meteoreisen von Magura gefundenen **Cohenit.**

Eisenoxykarbid $Fe_3C_2O_2$ im Rückstande der Lsg. der meisten Stahlsorten durch verd. HCl oder H_2SO_4 bei Luftabschluss, Morell und Coffin (E. M. **45,** 267; Jr. **31,** 481; B. H. Z. **49,** 162).

Kohlenstoffeisen unbestimmter Zusammensetznng. Kohlung des Eisens. Osmond (C. r. **111,** 578) vermochte elektrolytisch dargestelltes Fe bei 1085—1135° mittelst Diamant zu kohlen; hierbei erhielt er schliesslich eine Schmelze von grauem Gusseisen und wurde der ungelöste Antheil des Diamants schwarz und eisenhaltig. Vergl. Roberts-Austen (Oe. Z. B.-H. **38,** 317). — Garnier (C. r. **116,** 1449) stellte fest, dass bei 900—1000° C. elektrische Ströme von 2,5 und 7 Volt und 55 Amp. die Zementation von Fe sehr beschleunigten, wenn dieses zur Kathode, C zur Anode gemacht wurde, während die entgegengesetzte Stromrichtung keine Kohlung bewirkte.

H. v. Jüptner (Oe. Z. B.-H. **40,** 457) berechnet aus den Untersuchungen von Osmond sowie Troost und Hautefeuille nachstehende Bildungswärmen des Eisenkarbids (bezogen auf 1 kg C)

% C	0,135	0,542	1,17	4,10
Wärmetönung	—1185	+8987	+24030	+2733 Cal.

Die Bildungswärme des Eisenkarbids hängt somit von der Menge des aufgenommenen C ab. — C-Gehalt des Fe, Ledebur (St. **11,** 294). — Bindungsweise des chemisch gebundenen und Natur des nicht gebundenen C im Eisen, Luzi (Berg- u. Hüttenm. Z. **1893,** 11; Oe. Z. B.-H. **1895,** 151). — Die chemischen Beziehungen von C und Fe, Arnold und Read (Soc. **65,** 788), F. C. G. Müller (Berg- u. Hüttenm. Z. **53,** 400; St. **14,** 849); Vertheilung des Gesammt-C in Giessereiroheisen, Tabary (St. **14,** 1075). — Der C des Spiegeleisens geht durch die Einwirkung von verd. H_2SO_4 (1 : 5) theils in flüchtige, theils in nicht flüchtige C-Verbindungen über, von welchen die letzteren zum Theile unlösl. in H_2O, jedoch lösl. in Ae., zum Theile lösl. in H_2O sind. Dies rechtfertigt die Annahme, dass der C im Spiegeleisen nicht in Form von Legirungen oder isomorphen Mischungen, sondern in Form von verschiedenen Karbiden von hohem MG. vorhanden sei (Donath, Oe. Z. B.-H. **43,** 147; vergl. de Koninck, Berg- u. Hüttenm. Z. **50,** 44, und Hahn, A. **129,** 57). — Spiegeleisen hinterlässt nach folgeweiser Behandlung mit Natriumcuprichlorid und saurem $FeCl_3$ einen braunschwarzen Rückstand, welcher, bei 110° getrocknet,

57,9—58,4 % C und 2,5—2,8 % H enthält und durch HNO_3 in Nitrographitsäure $C_{22}H_{17}NO_2O_{11}$ übergeht (Donath, Oe. Z. B.-H. **43,** 147; vergl. Schütenberger und Bourgeois, C. r. **80,** 911 und Bl. [2] **23,** 387).

Technisches Eisen. Gewinnung. Servais und Gredt (M. sc. [4] **10,** Pat. 195; B. R. **29,** 1117) reduziren Eisenerze durch Erh. mit Erdölrückständen im Tiegel oder im Martinofen in nicht oxydirender Flamme oder lassen ein Gemisch von Erz und Reduktionsmittel zu flüss. Fe in den Schmelzofen gelangen oder bewirken die Reduktion durch ein reduzirendes Gas und das Schmelzen des gebildeten Metalls unter einer vor Oxydation schützenden Decke von Stickstoffeisen.

Gewinnung von Eisenschwamm aus FeO durch Erh. mit komprimirtem CO in rotirender Trommel (Mills, P. **17,** 771).

Blair jun. (B. **26,** 204) reduzirt oxydische Erze zu Eisenschwamm durch heisses cyanhaltiges Gas von höherem Drucke und Verhinderung der nachträglichen Oxydation durch Erkaltenlassen in indifferentem Gase.

Verbesserung der Darstellung von Fe durch Zuführung von fein vertheiltem C mittelst des Gebläsewinds oder reduzirender Gase, Hutschinson (J. S. J. **12,** 48).

Nach Lebedieff (Ch. Z. **17,** Rep. 212) liefern eisenhaltige Silikatschlacken, in Tiegeln oder Flammöfen verschmolzen, beim Durchleiten reduzirender Gase Fe entweder direkt in Form von Bällen oder in geschmolzenem Zustande erst nach Zusatz von Roheisen oder Ferroaluminium. — Das Schmelzen von Fe-Erzen vom chemischen Standpunkte, Lowthian Bell (J. S. J. **9,** 691). — Die Bildung der Eisenhochofenschlacke vom thermochemischen Standpunkte, Elbers (Berg- und Hüttenm. Z. **53,** 366). — W. B. Philipps (Ch. Z. **20,** Rep. 30) reichert minderwerthigen Rotheisenstein an, indem er ihn durch Reduktion mittelst Generatorgas in magnetisches Oxyd überführt und den an Fe reichern Antheil auf magnetischem Wege auszieht. — Darstellung von Thomasstahl höherer Härtegrade, Gouvy (St. **10,** 626). — Schmelzen von Stahl und Fe mittelst Elektrizität (Thwaite, Iron and Coal Trades Rev. **1896,** 159; Oe. Z. B.-H. **54,** 293; Ch. Z. **20,** Rep. 198). — Zusammensetzung von fertigem Schweisseisen im Vergleiche zu der der Rohluppen und Schlussfolgerungen, v. Jüptner (Oe. Z. B.-H. **42,** 237). — Internationale Vereinbarungen für die Untersuchung von Fe und Stahl, Langley (Ch. N. **62,** 218, 227).

Einfluss der Eisenbestandtheile und gewisser Zusätze auf dessen Eigenschaften. Untersuchungen von uralischem Schweisseisen ergaben einen Zusammenhang der schlechten Beschaffenheit mit dem Gehalte an O bezw. FeO. Doch ist dieser allein nicht maassgebend, sondern ebensosehr die von der Bearbeitung des Fe abhängige Vertheilung des FeO. Die nachtheiligen Wirkungen des O und die ähnlichen des S können sich auch summiren (Gladky, Russ. Bergjourn. **2,** 72).

Der Kaltbruch des Fe wird bloss von jenem Antheile des P erzeugt, welcher bei Behandlung mit nicht oxydirenden Säuren als PH_3 entweicht — Härtungsphosphor —, und nicht von jenem Antheile, der, in Säuren unlösl., in Form der Phosphide Fe_3P und Mn_3P_2 — Phosphidphosphor — vorgefunden wurde (H. v. Jüptner,

St. **17**, 524; Ch. Z. **21**, 192). — Verhalten der Phosphorsäure im Hochofenprozesse und Einfluss des P auf die Zusammensetzung des Roheisens, Kjelberg (Ch. C. **64**, I, 671). — P-Gehalt des schmiedbaren Fe, Ledebur (St. **10**, 513). — Im besten Werkzeugstahl dürfen P und S zusammen nicht mehr als 0,03 % betragen, bei 0,05 % ist er nicht mehr einwandsfrei. Bester Gussstahl enthält bis 0,05, guter Gussstahl 0,08 %. Bei 0,1 % ist der Stahl bereits minderwerthig (S. Kern, Ch. N. **75**, 76).

Zusatz von As erhöht von 0,2—4 % die Festigkeit des Flusseisens auf Kosten der Zähigkeit, Biegungsfähigkeit und Dehnbarkeit ohne Beeinträchtigung der Bearbeitungsfähigkeit und ohne Steigerung der Oxydirbarkeit und Angreifbarkeit durch Säuren. Flusseisen mit 4 % As verträgt fast die gleiche Erhitzung wie Stahl mit 1 % C, lässt sich jedoch schmieden wie Stahl mit 0,5 % C. Das elektrische Leitungsvermögen des Fe wird durch As bedeutend herabgedrückt, durch 0,25 % bereits um 15 % (Stead, Ch. Z. **11**, 175).

Die magnetische Permeabilität des Fe wird ausser durch die physikalische Beschaffenheit hauptsächlich durch den C beeinflusst. Je geringer der Gehalt an gebundenem C oder an Graphit, um so grösser die Permeabilität. Hingegen sind Si und P von unbedeutendem, Mn und S nur insoferne von Einfluss, als sie den Zustand des C ändern. Der Einfluss des Mn und S macht sich um so stärker geltend, je C-ärmer das Fe (B. S. Summers, J. S. J. **16**, 998).

H. Rubricius (Ch. Z. **18**, 1005) fand den Si-Gehalt von Roheisenproben ein und desselben Hochofenstiches von den unteren Partien des Eisenkastens gegen die oberen zunehmend, ohne einen Zusammenhang zwischen dem Si-Gehalte und der Si-Zunahme auffinden zu können. Die Erscheinung scheint durch das verschiedene SG. des Si und des Fe bedingt zu sein.

Einfluss des Si auf schmiedbares Fe, Ledebur (St. **9**, 1000). — Durch Zugabe von Ti-haltigem Eisenerz lässt sich aus P-haltigem ein sehr zähes Roheisen mit selbst 3,36 % P bei 0,47 % Ti gewinnen (Rossi, Ch. Z. Rep. **21**, 302).

Durch Einwerfen kleiner Stücke von reinem Al in die Coquillen während des Abstechens werden blasenfreie Güsse von Bessemereisen und Martinstahl erhalten. Hierbei scheint das Al ebenso zu wirken wie erhöhte T. Je niedriger die T. und der C-Gehalt des Stahls, um so mehr Al muss zugesetzt werden. Mit der Grösse der Güsse steigt das Gewichtsverhältniss zwischen dem nöthigen Al und dem Stahl, vielleicht weil eine grössere Menge des Al infolge langsamerer Abkühlung oxydirt wird. Al-Zusätze, welche das Maass des Nöthigen übersteigen, haben theils schlechte Flächen, theils Pfeifenbildung zur Folge. Durch den Al-Zusatz wird die Festigkeit des Stahls nicht verändert, die Dehnbarkeit erhöht. Die Verbesserung der Eigenschaften tritt bei härterem Stahle deutlicher hervor als bei weichem (C. v. Geyerstam, Oe. Z. B.-H. **42**, 224). — Anwendung des Ferroaluminiums, van Langhenhove (Berg- u. Hüttenm. Z. **49**, 296). — Nach Faucan (Rev. univers. des mines **1894**, 294; Ref. i. d. Berg- und Hüttenm. Z. **53**, 401) beruht die Erhöhung der Flüss. und die Behinderung der von CO-Bildung herrührenden Gasentwickelung durch den zuerst von Wittenström verwendeten Al-Zusatz zum Stahlbade (2 kg auf je 1 Tonne)

auf der Reduktion des im Bade enthaltenen Oxyds durch das Al, wobei das entstandene Al_2O_3 in die Schlacke geht.

0,35—0,5 % Mn beheben nahezu oder ganz den Rothbruch von Flusseisen auch bei höherem S-Gehalte als 0,1 %, während bei geringerem Mn-Gehalte bereits 0,06 % S das Fe rothbrüchig macht (Thompson, Ch. Z. **20,** Rep. 198; St. **16,** 413).

Nur ein Nickelstahl mit mindestens 0,2 % C ist härtbar; noch günstiger wird die Härtbarkeit durch Si beeinflusst. Oberhalb 25 bis 30 % Ni nimmt die Härtbarkeit wieder ab und findet sich mehr C als Graphit ausgeschieden (Schrey, Berg- u. Hüttenm. Z. **55,** 223; Ch. Z. **20,** Rep. 254).

Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und physikalischen Eigenschaften des Stahls, W. R. Webster (Oe. Z. B.-H. **41,** 372). — Einfluss der wichtigsten Eisenbestandtheile, Müller (Berg- u. Hüttenm. Z. **53,** 400). — Einfluss des B, Si, C, Mn, Al, As, Vorkommen des Sn, Pb, Zn, Cr, Co, Ti, V im Fe, Neuerungen in der Aufbereitung der Eisenerze und im Hochofenbetriebe, Weeren (D. **1896,** 299). — Bindungsweise des S, P, As, Si, C, Mn, Ni, Cr im Fe, Carnot und Goutal (C. r. **125,** 148).

Entfernung der schädlichen Eisenbestandtheile. Zur Abscheidung des S aus Fe wird dieses im geschmolzenem Zustande mit heissflüss. Manganeisen versetzt; es bildet sich eine MnS enthaltende Schlacke, welche durch reduzirendes Schmelzen mit Kalk wieder in Manganeisen übergeführt wird (Hörder Bergwerks- u. Hüttenwerke, P. **12,** 98). — Entschwefelung durch basisches Ferrosilikat, Stead (J. S. J. **12,** 692); mittelst Ferrocyanbaryum, A. de Volthaire (St. **14,** 1052; Oe. Z. B.-H. **42,** 646); durch Zusatz eines Gemisches eines Chlorids oder Fluorids mit einem Oxyd, Hydroxyd oder Karbonat eines Erdalkali zum geschmolzenen Metall, Saniter (J. S. J. **11,** 1013; M. sc. [4] **7,** 43); durch Schmelzen mit NaCl, Sentinella (J. S. J. **12,** 273); durch blosses Abkühlen von Mn-haltigem Fe auf eine bestimmte T., bei welcher sich Mn mit S verbindet, Dyer (J. S. J. **15,** 359); durch ein aus C, CaO und Ferromanganpulver bestehendes Giesspfannenfutter, welches Anlass gibt zur Bildung von Calciummangansulfid, Schotte (D.R.P. 90879). — Ueber die entschwefelnde Wirkung von CaO und MgO vermochte O. R. Foster (B. H. Z. **58,** 604) zu keinem abschliessenden Urtheile zu gelangen. — Entschwefelung des Fe, umfassende Besprechung, Ledebur (St. **14,** 336); Cochrane und Taylor (J. S. J. **13,** 741). — S im basischen Bessemerprozesse (Oe. Z. B.-H. **42,** 382).

Zur Gewinnung von P-freiem Eisenschwamm aus P-haltigen Erzen werden diese nach E. Servais und P. Gredt (P. **18,** 357; Ch. Z. **12,** 85) in Gegenwart von C bei Dunkelrothglut mit H_2O-Dampf behandelt, wobei wohl die Eisenoxyde, aber nicht die Phosphate reduzirt werden. Weitere Behandlung des Eisenschwamms (Dieselben, P. **18,** 323). — Behufs leichterer Entphosphorung des Fe fügen Twyman und Colley (J. S. J. **12,** 47) beim basischen Bessemerprozess Oxydationsmittel, z. B. Fe_2O_3, zum geschmolzenen Metalle und bewirken hierdurch die Umwandlung des P in P_2O_5; der Ueberschuss des Oxydationsmittels wird mit C reduzirt. — J. Gordon (P. **19,** 908) entfernt P aus Fe und

anderen Metallen durch Schmelzen mit den seltenen Erden und deren Verbindungen. — Reinigung von P und S, Rollet (St. **20,** 516). — Bumb (P. **20,** 943) bewirkt die Verringerung des C-Gehaltes von Fe, indem er dieses im geschmolzenen Zustande bei der Elektrolyse von $FeCl_2$ zur Kathode macht.

Behufs Entfernung von Mn aus Roheisen, Flusseisen oder Stahl in Form von MnS bringt der Hörder Bergwerks- und Hüttenverein (Z. angew. Ch. **1893,** 201) das flüss. Fe mit Schwefelkies in Berührung.

Mikrostruktur des Eisens. Mittelst Schliff (mit Gips, Engelroth, Pergamentpapier u. s. w.), Aetzung (mit Süssholzsaft, HNO_3, J u. s. w.) und mikroskopischer Betrachtung (sogenannter Metallographie) weist Osmond (Bl. de la Soc. d'encouragement **1895,** 480) an Stahl und Eisen ausser Schlacke fünf verschiedene Bestandtheile nach: 1. nahezu reines Fe oder Howe's Ferrit; 2. das Karbid Fe_3C, worin ein Theil des Fe durch Mn oder Cr ersetzt sein kann, Howe's Zementit mit der Härte 6; 3. Perlit, welcher aus abwechselnden sehr feinen Lamellen (bis herab zu 0,1 μ dick) von weichem Ferrit und hartem Zementit oder Ferrit und Sorbit (von Sorby, welcher die Lamellenstruktur zuerst wahrnahm) oder auch zwei sich verschieden verhaltenden Sorbiten besteht, wobei unter Sorbit ein vom Zementit verschiedenes, jedoch chemisch nicht näher definirtes Karbid zu verstehen ist; Perlit zeigt auf seiner polirten schräg beleuchteten Fläche infolge seiner lamellaren Struktur Perlmutterglanz, woher sein Name; 4. Martensit, nur an gehärtetem Stahl nach dem Aetzschleifen und Färben in Form dreier Systeme geradliniger parallel zu den Seiten eines gleichseitigen Dreieckes verlaufender und sich schneidender Fasern erscheinend, keinesfalls ein monärer Konstituent; 5. Troostit, Uebergang von Ferrit zu Martensit, bloss mikrographisch definirt und an mittelhartem gehärtetem Stahl beobachtet.

J. O. Arnold nimmt nachstehende mikrographische und chemische Konstituenten in Stahl und Eisen an: 1. Kryst. von reinem Fe, beim Aetzen hell bleibend; 2. Kryst. von Fe, welches wenig Karbid, $Fe_{10}C$(?), enthält und sich infolge dessen beim Aetzen blassbraun färbt; 3. normales Karbid Fe_3C in drei Modifikationen als: a) feinvertheiltes (in getempertem Stahl), b) diffuses (in normalem Eisen), c) (in Blättchen) kryst. Karbid (in geglühten und einigen normalen Eisensorten); 4. Subkarbid, $Fe_{24}C$, sehr hart, zerfällt bei 400° unter Wärmeentbindung in Fe und Fe_3C (in gehärtetem und getempertem Stahl); 5. Graphit oder Temperkohle.

Die Form, Grösse und Anordnung der Krystallkörner von reinem Fe (Ferrit) und Fe_3C (Zementit) und des lamellaren Gemenges beider (Perlit), sowie die durch mechanische Einwirkung hervorgerufene Aenderung des Kleingefüges des Fe hat E. Heyn (N. J. Min. **1901,** II, 172) mittelst der Aetzmethode studirt. In einem zu einem Vierkantstabe ausgeschmiedeten Rundeisen aus Schienenstahl zeigten sich die in den Diagonalen des Querschnittes liegenden Körner plattenförmig nach einer der Diagonalen und gleichzeitig nach der Längsrichtung des Stabes deformirt. In gewalztem Eisendraht, dessen Körner ursprünglich in der Rand- und Kernzone isometrisch entwickelt waren, trat durch Zerreissen eine Streckung der Körner in der Zugrichtung ohne merkliche

Aenderung ihres Volums ein. Volumverringerung und gleichzeitig Vermehrung der Körner neben Streckung war nach dem Ziehen des Drahtes bemerkbar. Eine weitere Theilung der gestreckten, vielleicht im Zustande der Spannung befindlichen Körner trat beim Erh. des gezogenen Drahtes auf 616 und vollständiges Verschwinden der Streckung nach Erh. auf 950—970° ein. Je nachdem in letzterem Falle langsame oder rasche Abkühlung erfolgte, waren die Körner im Vergleiche zu den ursprünglichen grösser oder kleiner geworden. Derartig erh. Fe zeigte bei nochmaligem Erh. auf 615° keine weitere Strukturänderung.

Bezüglich weiterer Einzelheiten der Metallographie des Fe, sowie der „Kohlenstoffformen des Eisens", soweit sie bis 1896 studirt waren, muss auf die auch hier benutzte Schrift von v. Jüptner in der Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge, I, Heft 11 u. 12, auf die dort angeführten Quellen, ferner auf Albert Sauveur, Die Mikrostruktur des Stahls u. die kurrenten Härtungstheorien, übers. von v. Jüptner (Oe. Z. B.-H. **46,** 177, 195, 212, 246, 288; Ch. C. **1898,** I, 1078 bis 1080; **1898,** II, 70, 71) verwiesen werden.

Verhalten bei Aenderung der Temperatur. Osmond (Vortrag in der Frühjahrssitzung des Iron and Steel-Institute, Z. angew. Ch. **1890,** 360) unterscheidet im technischen Fe zwei allotrope Modifikationen: weiches α-Fe und hartes β-Fe. Ersteres ist reines Fe unterhalb 855° C., sowie Fe mit gewissen Beimengungen, falls es langsam abgekühlt wird; letzteres ist reines Fe oberhalb 855° oder Fe mit bestimmten Beimengungen bei rascher Abkühlung. Das Härten des Fe ist durch Umwandlung der α- in die β-Modifikation, das Anlassen durch den entgegengesetzten Vorgang bedingt. Die Wärmeentwickelung beim Uebergange von β- in α-Fe bewirkt eine länger andauernde T.-Konstanz bei 855°, wie sie Osmond beim Abkühlen von elektrolytischem Fe mit 0,08 % C beobachtet hat. Eine zweite Konstanz bei 730° bezeichnet entweder das Ende der hauptsächlich bei 855° verlaufenden Umwandlung oder hängt mit der Wärmeentwickelung zusammen, welche durch Bildung anderer Modifikationen bedingt wird, die ihrerseits durch die Gegenwart des C veranlasst wird, eine Erscheinung, welche von Barett (J. **1874,** 145) unter der Bezeichnung Recalescenz beschrieben wurde. Elemente, deren At.-Vol. kleiner ist als das des Fe: C, B, Ni, Mn, Cu verzögern, solche, deren At.-Vol. grösser ist: S, P, As, Si, Cr, W beschleunigen die Umwandlung des β-Fe in die α-Form (Osmond, C. r. **110,** 242, 346; J. S. J. **9,** 865; vergl. dagegen Müller, Berg- u. Hüttenm. Z. **53,** 400). Le Chatelier (C. r. **110,** 283) erschliesst die von Osmond angenommenen mol. Umwandlungen durch die Messung des elektr. Widerstandes von Eisensorten und Eisenlegirungen bei verschiedenen Tn. Nach Charpy (C. r. **118,** 418) erfolgt die Umwandlung um so rascher, je höher die T. Bei hartem Stahl mit 0,8 % C hat sie nach 1stündigem Erh. auf 700° oder nach 5 Min. langem Erh. auf 750° noch nicht begonnen, ist jedoch vollständig geworden nach 30 Min. bei 750° oder 5 Min. bei 800°. Charpy (C. r. **117,** 850; **118,** 868, 1258) konstatirt einen Zusammenhang zwischen den allotropen Zuständen des Fe und der durch Zug hervorgebrachten Verlängerung des Metalls. Hingegen wirke eine bei 690—700° vor sich gehende allotrope Um-

wandlung des C härtend und eine zweite bei 860° erfolgende Umwandlung des Fe verändernd auf die magnetischen Eigenschaften des Fe (Charpy, C. r. **119,** 735).

Behrens und van Linge (Fr. **33,** 513), Hadfield (Referat von Knörtzer, Bl. [3] **9,** 936) und Howe (Ch. N. **68,** 163) erkennen die Existenz allotroper Modifikationen des Fe und des C in den Eisensorten, somit auch einen Zusammenhang derartiger Umwandlungen mit den Erscheinungen der Härtung und Enthärtung des Eisens nicht an. Sie erklären vielmehr letztere durch das Entstehen und den Zerfall eines unbeständigen Karbids von niedrigem C-Gehalte. (Vergl. Sauveur l. c.) — Der Einfluss der Beimengungen des Fe gehorcht nicht dem Gesetze der Periodizität. Die eigentliche Ursache der Härtung ist immer der C (Arnold, M. sc. **10,** 81, 182).

Der Ausdehnungskoeffizient bei gew. T. ist für Fe und Stahl derselbe: 0,000011 und steigt für beide gegen 758° gleichmässig bis auf 0,000017; der mittlere Ausdehnungskoeffizient zwischen gew. T. und 750° beträgt 0,000014; nach Vollendung der mol. Umwandlungen ist die Ausdehnung der Eisen- und Stahlsorten abhängig von ihrem C-Gehalte; während der Periode der Umwandlungen ergeben die Messungen schwankende Werthe, was sich zum Theile durch die sich gegenseitig mehr oder weniger kompensirenden Wirkungen der mol. Umwandlung des Fe und durch die Auflösung des Karbids in dem umgewandelten Metalle erklären lässt (Le Chatelier, C. r. **129,** 279, 331).

Nach Howe und Sauveur (Oe. Z. B.-H. **44,** 211) besteht Stahl, welcher langsam von 970° auf 580° erkaltet, über 700° ganz aus Martensit; nahe bei 700° werden grosse Mengen von Ferrit gebildet; nahe bei 580° nimmt die Umwandlung von Martensit in Ferrit zu, wobei die Festigkeit sehr abnimmt; bei 580° bilden sich aus Martensit grosse Mengen von Perlit, indem die Härte und Festigkeit sinken, hingegen die Zähigkeit steigt. Die Aenderung der Eigenschaften setzt sich in gleichem Sinne unter 580° fort.

Osmond's Verfahren (S. 781) zur Auffindung von Umwandlungspunkten in erstarrenden und erstarrten Legirungen durch Beobachtung von T. und Zeit hat Roberts-Austen durch Einführung eines selbstregistrirenden Apparates verbessert. Mit diesem hat er die Erstarrungspunkte und Haltepunkte während des Abkühlens an Fe verschiedenen C-Gehaltes bestimmt und die graphisch dargestellten Ergebnisse zu deuten versucht. Es zeigt sich, dass bis 4,3 % C der Erstarrungspunkt durch zunehmenden C-Gehalt regelmässig erniedrigt wird, dass jedoch von 1,2 % C an ein zweiter Erstarrungspunkt bei 1130° auftritt, welcher bei 4,3 % mit dem ersten (bei 1130°) zusammenfällt. Der erste Punkt der Legirungen mit bis 4,3 % entspricht der Ausscheidung eines Theiles des Fe, welches bis zu 1,2 % C in fester Lsg. zu halten vermag (Fe_c). Hierdurch wird der zu dieser Zeit noch flüss. Antheil der Masse an C angereichert, bis er bei 1130° unter Zerfall in Fe_c und Graphit erstarrt. Ueber 4,3 % C scheidet sich oberhalb 1130° Graphit als Garschaum aus, worauf, wenn die T. auf 1130° gesunken ist, Zerfall in Fe_c und Graphit eintritt. Unerklärt bleibt hierbei das Ausbleiben der Graphitabscheidung bei rascher Abkühlung des Fe. Es ist nicht ausgeschlossen, dass noch eine weitere Erstarrungskurve für die Abscheidung

eines Gemenges von Fe_c mit Zementit (Fe_3C) existirt, in welchem bei weiterer Abkühlung Fe_c in Zementit und Perlit zerfällt. Diese Hypothese wird dadurch gestützt, dass das Kleingefüge weisser Eisensorten neben Adern harten Zementits mit weicheren Perliteinschlüssen eine Füllmasse von Perlit aufweist. Bei weiterer Abkühlung der bereits erstarrten Masse treten einige getrennte Haltepunkte auf, deren Kurvenzüge einerseits die Abscheidung des Ferrits aus Fe_c, andererseits die des Zementits und die der eutektischen Mischung Ferrit + Zementit (Perlit) anzeigen. Diese Haltepunkte werden durch die Annahme dreier allotroper Modifikationen des Fe angezeigt, welche als α-, β- und γ-Form bezeichnet werden. Die α-Form existirt bei gew. T., die γ-Form geht in nahezu C-freiem Fe bei etwa 900° in die β-Form über. Diese Umwandlung wird jedoch durch den C-Gehalt beeinflusst. Während in Eisen mit 0,8 % C die feste Lsg. von C in γ-Eisen (Martensit) sich unmittelbar in α-Eisen (Ferrit) und Zementit spaltet, also Perlit bildet, werden in Eisen mit weniger als 0,35 % C drei Haltepunkte bemerkbar, deren erster der Ausscheidung von β-Eisen aus der festen Lsg. von C oder Karbid in γ-Eisen, der zweite dem Uebergange des β-Eisens in die α-Form, der dritte dem Zerfalle der übrig gebliebenen festen Lsg. von C oder Karbid in γ-Eisen zu α-Eisen + Zementit, also wieder der Perlitbildung entspricht (Untersuchungen von Roberts-Austen — siehe S. 784, unten — nach einem Referate von E. Heyn, St. **20,** 625; Ch. C. **1900,** II, 163).

Ueber die Vorgänge, welche sich abspielen, wenn C-haltiges Fe von der Schmelz-T. bis zur gew. langsam oder rasch abgekühlt wird, gibt eine umfassende Arbeit von Bakhuis Roozeboom vom Standpunkte der Phasenlehre Aufschluss (O. **34,** 435). Hier kann bloss, im Uebrigen auf das Original verweisend, eine Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Untersuchung zum Theile mit den Worten des Autors wiedergegeben werden.

1. „Die Schmelzen mit 0—2 % C erstarren zu homogenen Mischkrystallen derjenigen Fe-Modifikation, welche oberhalb 890° stabil ist, γ-Eisen. Sie bilden den sogenannten Martensit. Schmelzen mit 2 bis 4,3 % C erstarren zu einem Gerüst von Mischkrystallen mit zwischenliegender eutektischer Legirung, die aus Mischkrystallen und Graphit zusammengesetzt ist, welche zusammen 4,3 % C enthalten. Schmelzen mit mehr als 4,3 % C erstarren zu einem Gerüst von Graphitkrystallen mit zwischenliegender eutektischer Legirung."

2. „Die Legirungen mit über 2 % C scheiden zwischen 1130 und 1000° etwas C ab. Bei 1000° findet dann eine Umwandlung statt, wobei aus Martensit und Graphit Eisenkarbid, Fe_3C oder Zementit entsteht. Solange der Totalgehalt unter 6,6 % C bleibt, resultirt also ein Konglomerat von Martensit + Zementit. Diese Umwandlung ist also das erste Beispiel einer solchen, wobei aus einer festen Lsg. (Martensit) und einem seiner Bestandtheile (Graphit) sich eine chemische Verbindung (Fe_3C) bildet, und sie findet statt bei einer T., die völlig analog ist der Umwandlungs-T., die bei der Bildung einer Verbindung aus flüss. Lsg. und einer ihrer Bestandtheile auftritt."

3. „Die Zementitbildung schreitet allmählich zwischen 1000 und 690° weiter fort, indem die Martensitkrystalle im Komglomerat C-ärmer

werden, bis zu 0,85 %. Sie verschwinden bei 690°, indem sie sich in α-Eisen oder Ferrit (stabil unter 770°) und Zementit zerlegen."

4. „Die Abweichungen von diesem normalen Verhalten, welche auftreten können, werden verursacht durch die ungleiche Geschwindigkeit, womit die Abkühlung stattfindet. Da aber bis jetzt die drei Abkühlungsperioden 1130—1000°, 1000—690° und 690—15° in dieser Hinsicht nicht gesondert untersucht sind, herrscht über die Resultate viel Unsicherheit. Nur steht fest, dass bei schneller Abkühlung der Schmelzen sofort Zementit auftritt und dass bei der Zementitbildung aus Martensit + Graphit immer ein Theil des letzteren sich der Umwandlung entzieht."

5. „Die Legirungen mit 2—0,85 % C können bei Tn. zwischen 1000 und 690° Zementit ausscheiden und bei 690° sich zerlegen in Zementit + Ferrit. Beide Umwandlungen können aber bei schneller Abkühlung ausbleiben und so können dadurch die Mischkrystalle als Martensit bestehen bleiben."

6. Die Legirungen mit 0—0,35 % C erleiden eine graduelle Ausscheidung von β-Eisen zwischen 890—770° und darauf bei 770° eine vollständige Umwandlung des β-Eisens in α-Eisen und nachher eine graduelle Abscheidung von α-Eisen aus den bei 770° übrig gebliebenen Mischkrystallen. Die Legirungen mit 0,35—0,85 % C erleiden nur bei 770—690° eine Ausscheidung von α-Eisen. In allen Legirungen von 0—0,85 % C tritt bei 690° die Umwandlung der übrig gebliebenen Martensitmischkrystalle in Ferrit und Zementit ein. Das Konglomerat dieser beiden von 0,85 % C ist der Perlit. Die Umwandlungen der Mischkrystalle mit 0—0,85 % C können ebenso wie die der Legirungen mit 0,85—2 % C ausbleiben, wenn sie von Tn. oberhalb der Umwandlungs-Tn. schnell abgekühlt werden (Härtung).

7. Eine von obiger abweichende und nach den vorliegenden Beobachtungen nicht ausgeschlossene Darstellung der Umwandlungen in Mischkrystallen mit 0—0,85 % C geht von der Voraussetzung aus, dass C auch in β- und α-Eisen in geringerer Menge gelöst vorkommen kann.

8. Aus den konzentrirteren flüss. Legirungen scheidet sich eine vom Martensit verschiedene Art von Mischkrystallen aus (Austenit), welche sowohl neben Martensit als auch neben Zementit vorkommen können und sich bei langsamer Abkühlung in ein Konglomerat beider umsetzen.

9. Die Mischkrystalle, welche sich zwischen 1650 und 1250° bilden, scheinen den C in einatomigem Zustande zu enthalten, vielleicht in Form der Moleküle des Zementits, Fe_3C. In den γ-Mischkrystallen ist der C vielleicht zweiatomig enthalten. Doch sind alle Schlüsse bezüglich des MG. des in Fe gelösten C sehr zweifelhaft.

Endlich beschäftigt sich Roozeboom's Untersuchung auch mit der Erscheinung der Diffusion von C in Fe, worauf jedoch hier nicht eingegangen werden kann.

Vergl. zu Vorstehendem H. v. Jüptner's Uebersicht über die C-Formen im Fe (Ch. V. I [1896] 453), Le Chatelier's „L'état actuel des theories de la trempe de l'acier" (Revue générale des Sciences **1897,** 11), Roberts-Austen's „Fourth Report to the Alloys Research Committee" (Proc. of the Inst. of Mechanical Engineers **1897,** 70 u. 90),

v. Jüptner's „Beiträge zur Lösungstheorie von Eisen und Stahl" (St. **1898,** Nr. 11, 12, 13, 22), Roberts-Austen's „Fifth Report to the Alloys Research Committee" (Proc. Instit. Mech. Engin. **1899,** 9. Febr.), Stansfield (J. Instit. Mech. Engin. **1899,** 169), Osmond (C. r. **119,** 329; Oe. Z. B.-H. **38,** 317), Howard (St. **10,** 608), Gouvy (St. **10,** 607).

Während Roozeboom die Vorgänge bei unendlich langsamer Erkaltung des Fe in Betracht zieht, fasst v. Jüptner (St. **20,** 1205, 1269) den Fall der raschen Erstarrung ins Auge, bei welcher die sich ausscheidenden Kryst. nur mit dem unmittelbar benachbarten Theile der Schmelze im Gleichgewichte sind, und kommt hierbei zum Theile zu ähnlichen Ergebnissen wie Stansfield (Iron and Steel Institute 1900). Er berechnet, welcher Antheil der Schmelze zwischen 1535 und 1130° noch flüssig bleibt für Gesammtkohlenstoffgehalte von 0,5 und 2,0 % für den Fall des stattfindenden und des nicht stattfindenden Ausgleiches des C-Gehaltes zwischen Schmelze und Ausscheidung, und findet, dass in letzterem Falle ein gewisser Antheil erst beim eutektischen Punkte fest wird. Ausserdem berücksichtigt er den Einfluss des durch Ueberkaltung verzögerten Ausgleiches. Die Löslichkeit des C in Fe oberhalb 1000° findet v. Jüptner auf Grund von Beobachtungen zu 1,5, während Roozeboom 1,8 angibt. Während nach Roozeboom in C-reicheren Legirungen der gelöste C unterhalb 1000—690° mit dem Graphit Fe_3C liefert, hält er es mit Stansfield für wahrscheinlicher, dass die Graphitabscheidung zu einem stabileren Gleichgewichte führt. Doch ist sie an die Gegenwart von Graphitkrystallen gebunden, während die Ausscheidung von Zementit aus der damit übersättigten Lsg. rascher erfolgt.

J. Pary (Ch. N. **82,** 28) hält es für möglich, dass Stahl und Fe bald amorph, bald krytallinisch erstarrt.

Klassifizirung der Eisensorten des Handels (Ch. Z. **15,** 1493).

Eisen und Kohlenoxyd. Während aus Eisenamalgam durch Abdest. des Hg im Vakuum dargestelltes Fe bei gew. T. Eisenkarbonyl bildet, absorbirt es bei 150—160° CO, indem sich die Reaktion:

$$Fe + CO = FeO + C + 20{,}1 \text{ Cal.}$$

abspielt. Erh. man hingegen rasch auf 300°, so entweicht mit dem CO auch CO_2, herrührend von der partiellen Reduktion des zuvor gebildeten FeO. Diese Reaktionen scheinen geeignet, die in einer gewissen Zone des Hochofens stattfindende Oxydation des Eisenschwamms durch CO und die in einer anderen sich unter Bildung von CO_2 vollziehende Reduktion zu erklären (Guntz, Bl. [3] **7,** 278).

Eisenpentakarbonyl. Vorkommen von Eisenkarbonyl im Leuchtgase und dessen Ursache, Guntz (Bl. [3] **7,** 281). Roscoe glaubt, dass der bekannte Niederschlag auf Specksteingasbrennern durch die Gegenwart von $Fe(CO)_5$ im Leuchtgase hervorgerufen werde, und Thorne hat dieses in komprimirtem Gase für Knallgasgebläse nachgewiesen (Mond, J. Pharm. Chim. [5] **27,** 575). — Wurde in flüss. CO_2 in einem eisernen Zylinder vorgefunden (Mond l. c.). — Wassergas bildet in eisernen Rohrleitungen Eisenkohlenoxyd, welches bei Verwendung des Gases zur Glühlichtbeleuchtung nach Auer die Glüh-

körper sehr bald durch Abscheidung von Fe_2O_3 unbrauchbar macht. Mittel zur Verhinderung der Bildung: inwendiges Theeren der Röhren, Entfernung des bereits gebildeten Eisenkarbonyls, Ueberleiten des Gases über feuchtes $KMnO_4$ (van Breukeleveen und ter Horst, J. G. **42,** 750; R. **19,** 27). — Clemens Winkler (Ber. d. sächs. Ges. Wiss. Math.-phys. Kl. **52,** 9) zieht zur Erklärung der Einwanderung von Fe (und Ni) in den Basalt oder dessen Umgebung die Bildung des Kohlenoxydeisens (und -nickels) und die Zersetzung desselben durch die Berührung mit dem noch heissen Eruptivgesteine heran.

Eigenschaften. SG. 1,466; Sied. 102,8°; S. — 21°; D., bezogen auf Luft, 6,5; Molekularrefraktion $\frac{\mu}{D} = 69,30$; scheidet bei 180° Fe als Spiegel ab (Mond, J. Pharm. Chim. [5] **27,** 575; M. sc. [6] II, 185). — Molekularrefrektion des $Fe(CO)_5$ für die H-Linie α 68,5°, die Molekulardispersion zwischen $H\gamma$ und $H\alpha$ 6,6. Wird die Molekularrefraktion des CO entsprechend den an organischen Verbindungen vorgenommenen Bestimmungen mit 8,4 angenommen, so ergibt sich für Fe ein höherer Werth der Atomdispersion, als sich aus seinen Salzen berechnet. Dies deutet auf eine besondere Gruppirung der CO-Gruppen und macht die von Mond aufgestellte Formel

```
          Fe
         /  \
   O=C          C=O
      |         |
   O=C          C=O
         \  /
          C
          ||
          O
```

wahrscheinlich. In der hier angenommenen Bindungsweise würde die Molekularrefraktion des CO 11,9, die Molekulardispersion 1,3 betragen (Gladstone, Soc. **1893,** 10. Febr.; Ch. N. **67,** 94; vergl. Armstrong, Soc. **1883,** 2. März; Ch. N. **67,** 153).

Konstitution des Eisenkohlenoxyds und anderer Metallkarbonyle, A. J. Perreira da Silva (Bl. [3] **15,** 835).

Ferrokarbonat. Bildungswärme: $FeO + CO_2 = FeO . CO_2 + 12,6$ Cal. (Le Chatelier, C. r. **120,** 623).

Ferrocyanid $Fe(CN)_2$, aus $H_4Fe(CN)_4$ durch Erh. in H auf 300° erhalten, ist bei Ausschluss von Luft bis 430° beständig, dann entwickelt es N und hinterlässt bei einer T. FeC_2, bei welcher sich dieses Karbid aus Fe und C nicht bildet. Es muss daher aus dem Ferrocyanid direkt entstanden sein (Kendall Colin Browning, Soc. **77,** 1233).

Ferrocyanwasserstoffsäure wird rein als eine schneeweisse, wenn ätherfrei, luftbeständige Masse erhalten durch wiederholtes Lösen in Alk., Fällen mit Ae. und Trocknen in H bei 80—90°. Wird bei vorsichtigem Erh. blau und entwickelt HCN. Bei längerem Erh. auf 100° in Luft wird sie vollständig in Fe_2O_3 übergeführt, beim Erh. mit luft-

freiem H_2O in HCN und $Fe(CN)_2$, bei 300° im H-Strome in dieselben Produkte. Liefert mit Ae. im trockenen Zustande $H_4Fe(CN)_6 . 2C_4H_{10}O$. Aus der Umwandlung des Ferrocyanäthyls in Aethylisocyanid C_2H_5NC beim Erh. ist die Strukturformel

```
HNC\             /CNH
  |  >CN—Fe—NC<   |
HNC/             \CNH
```

abzuleiten (Kendall Colin Browning l. c.).

Ferrocyankalium. Darstellung. J. Lindemann (P. **21,** 986) gewinnt aus den Mutterlaugen von der Darstellung des $K_4Fe(CN)_6$ aus Gasreinigungsmasse eine weitere Menge dieser Verbindung, indem er sie mit $FeCl_3$ fällt, den aus Karbonylferroferricyanid und Berlinerblau bestehenden Niederschlag durch Alkali zersetzt, vom $Fe(OH)_3$ abfiltrirt, das Filtr. zur Trockene bringt und mit Fe-Pulver schmilzt. — Karbazolkalium oder -natrium liefert, bei Gegenwart von Fe auf helle Rothglut gebracht, Alkaliferrocyanid (Chem. Fabriks-Aktien-Ges. Hamburg, P. **16,** 462). — Die von Crowther, Rossiter, Hood und Albright (J. S. J. **14,** 656) angegebenen Verbesserungen in der Darstellung von Ferrocyankalium und -natrium aus Rhodaniden und Fe bestehen in der Vortrocknung der Rhodanide mittelst eines Stromes inerten Gases bei 450—500° F., Anwendung von rostfreiem Fe und Erkaltenlassen der Schmelze unter Luftabschluss. — Goerlich und Wichmann (P. **16,** 603) ermöglichen die Umwandlung von Rhodankalium in $K_4Fe(CN)_6$ bei gleichzeitiger Rückgewinnung von S und Gewinnung von K_2CO_3, indem sie die durch Schmelzen des Rhodanids mit Fe erhaltene Masse der Wirkung der Luft und des CO_2 aussetzen:

$$2(6KCN . 6FeS) + 17O + 21H_2O + 2CO_2$$
$$= 2[K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O] + 2K_2CO_3 + 5Fe_2(OH)_6 + 12S. \text{ —}$$

J. R. Moïse (P. **18,** 272) gewinnt $K_4Fe(CN)_6$ aus K_2CO_3, BN, Russ und Eisenfeile bei Dunkelrothglut (den BN durch Glühen von Borax mit NH_4Cl), Readman (J. S. J. **14,** 36) Alkaliferrocyanide durch Erh. von Karbonaten der alkalischen Erden mit C in N unter Zusatz von Fe oder dessen Salzen.

Eigenschaften. Dufet (C. r. **120,** 377) bestätigt Wyrouboff's Angabe über den monoklinen Charakter der Kryst. des $K_4Fe(CN)_6 + 3H_2O$. — Eine $\frac{n}{8}$ Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ scheidet im Verlaufe einiger Tage, nachdem sie vorerst grün geworden, eine kleine Menge von $Fe(CN)_2$ (?) aus. Dies deutet aaf eine begrenzte Dissociation des Salzes zu einfachen Cyaniden (Berthelot, A. ch. [7] **21,** 204). — Die Wirkung der Kohlensäure auf Lsgn. von $K_4Fe(CN)_6$ in der Hitze ist von der der H_2SO_4 nur graduell verschieden entgegen einer Behauptung von Fresenius (G. Gigli, Ch. Z. **22,** 775). Bereits durch Antenrieth (A. P. **231,** 99) bekannt und in Fresenius' Lehrb. d. qual. Analyse, 16. Aufl., übergegangen. Aehnlich wie CO_2 wirken organische Säuren, Acetessigester, Phenole, saure Trisulfone. Durch Dest. mit Natriumbikarbonat entsteht wohl aus Alkalicyaniden HCN, aber nicht

aus Ferrocyaniden (Antenrieth, Ch. Z. **22,** 866). — $K_4Fe(CN)_6$ und H_2SiFl_6 reagiren in der Siedehitze quantitativ nach $7K_4Fe(CN)_6 + 14H_2SiFl_6 + O_2 = [Fe(CN)_6]_3Fe_4 + 24HCN + 14K_2SiFl_6 + 2H_2O$; bei Abschluss von Luft entsteht ein ungefärbter gallertiger Niederschlag, welcher bei Zutritt der Luft blau wird. Bei gew. T. vollzieht sich die Reaktion nur bei grossem Ueberschuss an H_2SiFl_6 und scheint sich hierbei auch lösl. Berlinerblau zu bilden (J. Matuschek, Ch. Z. **25,** 158, 327). — Setzt sich bei Gegenwart von etwas freier Säure mit Ag-Salzen um nach: $K_4Fe(CN)_6 + 6AgNO_3 = 6AgCN + 4KNO_3 + Fe(NO_3)_2$, mit Cuprosalzen nach: $Cu_4Fe(CN)_6 + Cu_2Cl_2 = 3Cu_2(CN)_2 + FeCl_2$ (Bergmann, J. S. J. **9,** 861). Aus den erhaltenen Cyaniden können durch lösl. Metallsulfide andere Cyanide gewonnen werden (Bergmann, J. S. J. **9,** 861; P. **12,** 97). — Reaktionen des Ferrocyankaliums, Meldrum (Ch. N. **78,** 269).

Ferrocyankalium ist nicht giftig (Carles, J. ph. [5] **20,** 486).

Messner (Z. anorg. Ch. **8,** 368) zeigt, dass die von Mosander, Schulz, Wyrouboff, Reindel, Bolley und Wonfor (III, S. 370) dargestellten **Alkalikupferferrocyanide** nicht einheitlich gewesen sein können, und stellt nachstehende Kupferferrocyanide der Zusammensetzung $M_2CuFe(CN)_6$ und $M_2Cu_2Fe(CN)_6$ dar, worin $M_2 = K_2$, Na_2, $(NH_4)_2$, Mg, Ca, Sr, Ba.

$Na_2Cu_2Fe(CN)_6$ durch Kochen von Fe- und Cu-Salzen mit einer zur Bildung von Ferrocyan- und Cuprocyannatrium eben ausreichenden Menge von NaCN in wässeriger Lsg.; farblose mikroskopische Prismen, unter Umständen Oktaëder; wird schon bei gew. T. bräunlich, über 200° C. vollständig oxydirt, ist unlösl. in kaltem H_2O, Alk., Ae., wird durch heisses H_2O zersetzt, löst sich in wässerigen Alkalicyaniden unter Zersetzung.

$Na_2CuFe(CN)_6$ durch Kochen von Cuprisalzen mit Ferrocyannatriumlsg.; stumpfe quadratische braune Prismen oder kupferglänzende Krystallmasse, gegen kaltes H_2O beständig; verhält sich sonst wie das vorhergehende Salz. Die Verbindung entsteht auch, wenn man den „grünen Rückstand von der Blausäurebereitung“ mit Cuprisalzlsg. behandelt und die hierdurch schön violett gewordene Substanz — vermuthlich $NaCu\overset{III}{Fe}(CN)_6$ — durch Kochen mit einer Lsg. von Na_2CO_3 zersetzt.

$K_2Cu_2Fe(CN)_6$, dargestellt wie das analoge Na-Salz, farblose Würfel.

Kaliumcupriferrocyanid konnte nicht frei vom vorhergehenden Cuprosalze gewonnen werden.

$(NH_4)_2Cu_2Fe(CN)_6$ durch Kochen von reinem $Cu_2(CN)_2$ mit einer Lsg. von Ferrocyanammonium im H-Strome unter Zusatz von wenig $(NH_4)_2SO_3$, rasches Filtr. der heissen Flüss. und Erkaltenlassen in H; farblose sechsseitige Prismen, schon beim Waschen mit H_2O bläulich werdend; zersetzt sich leicht an der Luft und im Vakuum unter Abgabe von HCN und wird dabei hochroth oder violettroth.

$(NH_4)_2CuFe(CN)_6$ durch Kochen von Cupriferrocyanid mit Ferrocyanammoniumlsg. und rasches Filtr. der heissen Flüss., mikroskopische braunrothe Würfel, sehr zersetzlich.

$MgCu_2Fe(CN)_6$ aus $Cu_2(CN)_2$ durch Kochen mit einer Lsg. von $Mg_2Fe(CN)_6$; farblose sechsseitige Prismen, sehr oxydabel, aus konzentrirteren heissen Lsgn. Oktaëder.

$MgCuFe(CN)_6$ aus Ferrocyankupfer und Ferrocyanmagnesiumlsg.; violettbraune stumpfe quadratische Prismen; leichter zersetzlich als das analoge Na-Salz.

$CaCuFe(CN)_6$, **$SrCuFe(CN)_6$**, **$BaCuFe(CN)_6$** wurden wie das vorhergehende Mg-Salz und mit sehr ähnlichen Eigenschaften gewonnen.

Ferrocyankupferammoniak $Cu_2Fe(CN)_6 . 8NH_3$ erhielt Messner (l. c.) in schwarzen glänzenden, im durchfallenden Lichte smaragdgrünen Prismen durch Mischen stark ammoniakalischer Lsgn. von $CuCl_2$ und $(NH_4)_2Fe(CN)_6$; gibt an H_2O sehr rasch die Hälfte des NH_3 ab und ist auch sonst sehr zersetzlich.

Manganoammoniumferrocyanid $Mn(NH_4)_2Fe(CN)_6$ fällt aus einer ammoniakalischen NH_4Cl enthaltenden Lsg. eines Manganosalzes durch Ferrocyankalium (L. Blum, Fr. **30**, 382).

Ferromanganicyanid oder **Manganiferroferrocyanid**, $Fe_3Mn_2(CN)_{12}$ oder $\overset{II}{Fe} = [(CN)_6\overset{III}{Mn}] - Fe - [(CN)_6\overset{III}{Mn}] = Fe$ oder $Mn \equiv [(CN)_6\overset{II}{Fe}] - Fe - [(CN)_6\overset{II}{Fe}] \equiv Mn$, wird als dunkelblauer Niederschlag durch Ferrosulfat aus einer gekühlten Lsg. von Kaliummanganicyanid in einer H-Atm. gefällt (P. Straus, Z. anorg. Ch. **9**, 6).

Antimonblau, offenbar als nicht einheitliches Produkt, erhält Sebor (Ch. Z. Repert. **17**, 174) nach einem neuen Verfahren durch Einwirkung von etwas $KClO_3$ oder HNO_3 zu einer kochenden Lsg. von Sb_2S_3 in konz. HCl nach vorherigem Zusatze von $K_4Fe(CN)_6$ oder $K_3Fe(CN)_6$ und weiteres Erh. als ein tiefblaues Produkt mit violettem Glanze. Es enthielt in Prozenten: 30,28 Fe, 2,42 Sb, 60,44 CN, 5,83 H_2O, 0,71 Cl, 0,32 O, war unlösl. in kalter HCl, HNO_3, H_2SO_4, wurde durch HCl und H_2SO_4 in der Hitze unter Entwickelung von HCN zersetzt, durch heisse HNO_3 nicht gelöst, jedoch graugrün gefärbt, von NH_3, verd. Kali- und Natronlauge erst in der Wärme verändert, von Ammoniumoxalat oder -tartarat selbst beim Kochen nicht gelöst.

Ferricyanwasserstoffsäure und deren Salze. Ueber die oxydirende Wirkung der Ferricyanide und deren Mechanismus, Kassner (A. Ph. **234**, 330).

Ferricyankalium. Verbesserung in der Darstellung von Alkaliferricyaniden aus Ferrocyaniden, Deutsche Gold- u. Silberscheideanstalt, vormals Rössler (P. **14**, 666). — Kassner (Ch. Z. **17**, 1712) gewinnt $K_3Fe(CN)_6$ durch Oxydation von $K_4Fe(CN)_6$ mittelst CO_2 und des aus Calciumplumbat durch Soda erhältlichen Gemenges von $PbO_2 + 2CaCO_3$, welches, hierbei zu $PbO + 2CaCO_3$ reduzirt, wieder zu Ca_2PbO_4 regenerirt werden kann; das nebenher entstehende

K_2CO_3 wird mit Ferricyancalcium umgesetzt und dieses aus Ferrocyancalcium mittelst Calciumplumbat erhalten. — Walker (Am. **17,** 68) oxydirt Ferrocyankalium bei Gegenwart von HCl durch Zusatz von $KMnO_4$ bis zum Ausbleiben der blauen Fällung mit $FeCl_2$, neutralisirt mit $CaCO_3$ oder $BaCO_3$ und dampft bis zur Kryst. ab. — Beck (P. **16,** 353, 845) gewinnt $K_6Fe_2(CN)_{12}$ aus konz. Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ durch Erw. mit Ammonium- oder Alkalipersulfat, wobei sich nach Erkalten vorerst das zu beseitigende $(NH_4)_2K_2(SO_4)_2$ u. s. w. ausscheidet.

Reaktionen des Ferricyankaliums, Meldrum (Ch. N. **78,** 269). — $K_3Fe(CN)_6$ und H_2SiFl_6 wirken auf einander ohne Mitwirkung von O nach: $7K_3Fe(CN)_6 + 21H_2SiFl_6 + 3H_2O = 21K_2SiFl_6 + 2[Fe_2(CN)_{12}]_3Fe_4 + 48HCN + 3O$. Doch ist die Reaktion weniger empfindlich als die S. 788 angeführte Bildung von Berlinerblau aus Ferrocyankalium. In der Siedehitze vollzieht sie sich rascher als in der Kälte und scheint auch anders zu verlaufen. In der Kälte tritt ein Theil des Berlinerblaus in der löslichen Form auf (J. Matuschek, Ch. Z. **25,** 327). — Verhalten von $K_6Fe_2(CN)_{12}$ gegen konzentrirtere Lsgn. von $FeCl_3$, Spring (Bl. Ac. r. Belg. [3] **34,** 255; siehe S. 759).

Ferricyanammonium erhielt rein Tarugi (G. **26,** II, 25) nur durch Umsetzung von $Ag_3Fe(CN)_6$ mit NH_4Cl in grünen Kryst., an der Luft sich bläuend, in Lsg. vollkommen beständig.

Ferricyancalcium $Ca_3Fe_2(CN)_{12} + 12H_2O$ aus der freien mittelst des Silbersalzes und nicht ganz zureichender HCl dargestellten Säure und $CaCO_3$, feine glänzende Nadeln, gepulvert orangegelb (Th. Fischer und P. Müller, Ch. Z. **25,** 321; III, 372).

Ferricyanstrontium $Sr_3Fe_2(CN)_{12} + 14H_2O$, rothbraune Prismen (Fischer und Müller l. c.).

Ferricyanbaryum $Ba_3Fe_2(CN)_{12} + 20H_2O$, anscheinend Rhombendodekaëder (Fischer und Müller l. c.).

Ferricyanmagnesium $Mg_3Fe_2(CN)_{12} + 10H_2O$, schwarzrothe Krusten, zerrieben ockergelb (Fischer und Müller l. c.).

Durch Ausfällen von $^1/_3$—$^2/_3$ des Erdalkalimetalls durch Alkalisulfate wurden erhalten:

$BaKFe(CN)_6 + 4H_2O$, $SrKFe(CN)_6 + 3H_2O$,
$CaKFe(CN)_6 + 3H_2O$, $MgKFe(CN)_6 + 4H_2O$, $BaNaFe(CN)_6 + 3H_2O$,
$SrNaFe(CN)_6 + 3H_2O$, $CaNaFe(CN)_6 + 5H_2O$, $MgNaFe(CN)_6 + 6H_2O$,
$Ba(NH_4)Fe(CN)_6 + 4H_2O$, $Sr(NH_4)Fe(CN)_6 + 3H_2O$,
$Ca(NH_4)Fe(CN)_6 + 3H_2O$, $Mg(NH_4)(CN)_6 + 6H_2O$.

Doppelsalze mit mehr Alkali, sowie solche mit Erdalkalien konnten nicht gewonnen werden (Fischer und Müller l. c.; vergl. III, 373).

Berlinergrün, durch Einleiten von Cl in siedende Lsg. von $K_4Fe(CN)_6$ und Auswaschen mit kaltem H_2O nach Erkalten im Cl-Strome gewonnen und während der ganzen Darstellung vor Licht geschützt, ist nach $Fe_2(CN)_6$ zusammengesetzt und als Ferriferricyanid anzusehen. Dass bisher dafür eine abweichende Zusammensetzung fest-

gestellt wurde (III, 378), ist dadurch zu erklären, dass die Verbindung im Lichte CN verliert (Messner, Z. anorg. Ch. **9**, 126).

Williamson's Violett (III, S. 376 Williamson's Blau genannt) scheint keine einheitliche Substanz zu sein. Als geeignete Oxydationsmittel zu seiner Gewinnung aus dem „Blausäurerückstande“ empfiehlt Messner (Z. anorg. Ch. **9**, 126) Ferrisalze, da bei deren Anwendung die Oxydation nicht weiter als bis zur Bildung des Violett zu gehen scheine. Doch ist das so erhaltene Produkt kaliärmer als das durch HNO_3 gewonnene.

Karbonylferrocyanwasserstoffsäure. Die fraktionirte Neutralisation sowohl von $H_4Fe(CN)_6$ als auch von $H_3FeCO(CN)_5$ liefert für jedes Gramm H die gleiche Wärme im Betrage von etwa 14 Cal. Demnach ist die Substitution von HCN durch CO ohne Einfluss auf die Acidität der im Mol. verbliebenen H-Atome (J. A. Müller, C. r. **129**, 962).

Eisenpentacyanverbindungen. Als solche bezeichnet K. A. Hofmann (A. **312**, 1) im Allgemeinen Stoffe, welche als säurebildenden Komplex $Fe(CN)_5X$ enthalten in Verbindung mit einer Anzahl von Metallatomen, welche einerseits von der Werthigkeit dieser, andererseits von der Verbindungsform des Fe und der von den Gruppen $(CN)_5X$ repräsentirten wirksamen Valenzeinheiten abhängt. Im Komplexe $Fe(CN)_5X$ spielt vom Standpunkte der Werner'schen Koordinationstheorie (siehe S. 33 ff.) und bei den Kobaltiaken Fe die Rolle des Zentralatoms mit der Koordinationszahl 6, um welches 5 Cyangruppen und eine 6. Gruppe X entsprechend den 6 Ecken eines Oktaëders gelagert sind, mit dem Zentralatome den eigentlichen negativen Komplex bildend. Die Koordinationszahl ist unabhängig von der Werthigkeit der im Komplexe stehenden Atome und Atomgruppen. Ist X NO, dann resultiren die bisher bekannten Nitroprussidverbindungen, z. B. Nitroprussidnatrium $\{\overset{III}{Fe}(CN)_5NO\}Na_2$, im Sinne der Werner'schen Nomenklatur als nitrosopentacyanferrisaures Natrium, nach Hofmann besser als Ferripentacyannitrosonatrium zu bezeichnen. Von Hofmann wurden hierher gehörige Salze dargestellt, in welchen X NO_2, NH_3, H_2O, AsO_2, SO_3 ist, und welche das Fe innerhalb des Komplexes theils in der Ferro-, theils in der Ferriform enthalten, so das nitritopentacyanferrosaure Natrium oder Ferropentacyannitritnatrium

$$\{\overset{II}{Fe}(CN)_5NO_2\}Na_4,$$

früher von ihm (Z. anorg. Ch. **11**, 279) quaternäres Nitroprussidnatrium genannt, $\{\overset{III}{Fe}(CN)_5NO_2\}Na_3$ u. s. w., wie unten aus der Beschreibung der einzelnen Verbindungen ersichtlich. Zur Abkürzung hat Hofmann alle Verbindungen, welche $\overset{II}{Fe}(CN)_5$ enthalten, als Prusso-, und diejenigen, welche $\overset{III}{Fe}(CN)_5$ enthalten, als Prussiverbindungen bezeichnet, was bei obigen Beispielen zu Prusso- und Prussinitritnatrium führt. Wird X CN, was z. B. bei Behandlung des Prussinitrosonatriums (Nitroprussidnatriums) mit NaCN unter gleichzeitigem Uebergang von $\overset{III}{Fe}$ in $\overset{II}{Fe}$ geschieht, so entstehen die Salze der Eisencyanwasserstoffsäuren, im Beispiele Ferrocyannatrium. Die Prussoverbindungen sind

gelb bis rothgelb, die Prussiverbindungen zum Theile intensiv karmoisinroth bis blauviolett gefärbt. Erstere liefern mit $CuSO_4$ tiefbraunrothe, mit $FeCl_3$ tiefblaue Niederschläge, dem Hattchett's Braun und Berlinerblau zum Verwechseln ähnlich; letztere werden durch $CuSO_4$ hellgrünlichblau, durch $FeCl_3$ nicht gefällt. Vorher (Z. anorg. Ch. **10**, 262; **11**, 31, 278; **12**, 146) hatte Hofmann bezüglich der Konstitution der Eisenpentacyanverbindungen theilweise abweichende Ansichten ausgesprochen, welche als überholt hier nicht wiedergegeben werden.

Das **Prussonitritkalium** scheint bereits, ohne dessen Natur zu erkennen, Playfair (III, 379) in Händen gehabt zu haben. Seine Analysen würden zur Formel $\{Fe(CN)_5NO_2\}K_4 + 5H_2O$ führen.

Prussonitritnatrium $\{\overset{II}{Fe}(CN)_5NO_2\}Na_4 + 10H_2O$, nitritopentacyanferrosaures Natrium, Ferropentacyannitritnatrium, früher von Hofmann (Z. anorg. Ch. **11**, 279) als quaternäres Nitroprussidnatrium bezeichnet, entsteht aus Prussinitrosonatrium durch Natronlauge:

$$\{\overset{III}{Fe}(CN)_5NO\}Na_2 + 2NaOH = \{\overset{II}{Fe}(CN)_5NO_2\}Na_4 + H_2O.$$

Hierbei wird durch den Uebergang von $\overset{III}{Fe}$ in $\overset{II}{Fe}$ der indifferente Rest NO zur einbasischen Gruppe NO_2 oxydirt und gleichzeitig die Zahl der wirksamen Valenzen des Komplexes innerhalb { } von 2 auf 4 erhöht. 10 g Prussinitrosonatrium werden in 100 ccm H_2O gelöst und 30 ccm 15%iger Natronlauge hinzugefügt. Dabei ändert sich die Farbe von mattgelbroth zu leuchtend rothgelb und nimmt die Lsg. die vorher nicht bemerkbare Eigenschaft an, das Glas stark zu färben. Alk. fällt nun einen Syrup, welcher, mehrere Male in H_2O gelöst und mit Alk. umgefällt, im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 gelbrothe, dem Ferricyankalium ähnliche, oft ½ cm lange, monosymmetrische Tafeln mit starkem Pleochroismus (gelb und blutroth) liefert. Kryst. gemessen. CO_2 bildet Prussinitrosonatrium zurück und bei Tn. über 15° C. entsteht in der Lsg. unter Abscheidung von $Fe(OH)_3$ Ferrocyannatrium und $NaNO_2$, was bei der Darstellung zu beachten ist. Lässt sich im festen Zustande ohne Zersetzung bei 110° entwässern. Bei 140° weiterer Gewichtsverlust unter Zersetzung.

Prussonitritsilber $\{Fe(CN)_5NO_2\}Ag_4 + 2H_2O$, aus der Lsg. des Na-Salzes bei Gegenwart von NH_4NO_3 durch $AgNO_3$ gefällt, gelber Niederschlag. Wird durch viel H_2O graubraun, färbt sich jedoch beim Trocknen über H_2SO_4 wieder gelb.

Prussinitritnatriumkalium $\{\overset{III}{Fe}(CN)_5NO_2\}Na_2K$, nitritopentacyanferrisaures Natrium-Kalium, Ferripentacyannitritnatrium-Kalium, entsteht durch Oxydation des Prussinitrosonatriums durch $KMnO_4$ bei Gegenwart von NaOH. 20 g der Muttersubstanz, 10 g $KMnO_4$, 2,5 g NaOH bleiben, gelöst in 80 ccm H_2O, 4 Tage bei ca. 0° stehen. Dann werden 30 ccm Alk. zugesetzt. Eine Stunde später wird filtr., der Braunsteinschlamm mit 20%igem Alk. gewaschen, das Filtr. mit Essigsäure angesäuert und nun durch Alk. und Ae. eine tiefrothe konz. wässerige Lsg. der Verbindung gefällt. Das Lösen in H_2O und Fällen mit Alk. wird so oft wiederholt, bis das Produkt aus der wässerigen Schichte als dunkel-

rothes kryst. Pulver gefällt wird. Llösl. in H_2O, unlösl. in Alk. Hält das Alkali auch in Berührung mit 30%iger Essigsäure fest. Die intensiv weinrothe wässerige Lsg. wird durch Natronlauge erst beim Erh. intensiv gelb, durch verd. HCl goldgelb, welche Färbung sich bei nachfolgendem Zusatze von Natronlauge nicht ändert. $CuSO_4$ gibt einen graugrünen Niederschlag, welcher auf Zusatz verd. H_2SO_4 gelblichgrün wird. $FeCl_3$ bei Gegenwart von HCl liefert bloss eine gelbliche Lsg. NH_3 lässt langsam Prussoammoniaknatrium, $\{\overset{II}{Fe}(CN)_5NH_3\}Na_3$ neben etwas Prussoaquonatrium, $\{Fe(CN)_5H_2O\}Na_3$ und viel NH_4NO_3 entstehen. Hierbei wird das Ferri- zu Ferrosalz reduzirt und die Nitritgruppe zu NO_3 oxydirt. Beim Zutropfen von Schwefelammoniumlsg. wird die tiefrothe Lsg. allmählich unter Abscheidung von S heller, indem sich Prussinitrosonatrium bildet, worauf ein Ueberschuss von $(NH_4)_2S$ die bekannte tiefviolette Nitroprussid-(Prussinitroso-)reaktion hervorruft.

Prussinitritkalium, aus Prussinitrosonatrium dargestellt wie das Na-K-Salz, nur unter Anwendung von KOH. Dem Na-K-Salze sehr ähnlich. Wird durch mehrtägiges Digeriren mit Kalilauge und 60%igem Alk. zu Prussonitritkalium, durch Alk. und verd. H_2SO_4 zu Prussinitrosowasserstoff reduzirt. In letzterem Falle wird die grün gewordene Lsg. durch Na_2CO_3 gelbroth.

Prussoaquonatrium $\{\overset{II}{Fe}(CN)_5H_2O\}Na_3 + 7H_2O$, aquopentacyanferrosaures Natrium, Ferropentacyanaquonatrium (Z. anorg. Ch. **12,** 148 als $Fe(CN)_5Na_3$ aufgefasst und als Prussidnatrium bezeichnet), entsteht aus Prussinitrosonatrium jedesmal, wenn der NO-Rest zerstört wird, ohne dass die Möglichkeit gegeben ist, dass an seine Stelle NO_2, NH_3, CN, SO_3 oder AsO_2 tritt, so durch die Einwirkung von H_2S, Phenylhydrazin, Hypobromit, Hydroxylamin, PbO_2, H_2O_2, Aceton, Aldehyd in alkalischer Lsg. Zur Darstellung werden 10 g Prussinitrosonatrium bei guter Eiskühlung mit 10 g 20%iger Natronlauge, 60 ccm H_2O und 5 ccm Phenylhydrazin zusammengebracht, wobei starke Gasentwickelung und intensive Rothfärbung eintritt. Nach 12stündigem Stehen in Eis wird die Verbindung durch das doppelte Vol. Alk. gefällt, der Niederschlag in H_2O gelöst und nochmals durch Alk. ausgeschieden. Oder 20 g käufliches Prussinitrosonatrium werden mit 10 g wasserfreien Na_2CO_3 in 80 ccm H_2O gelöst und unter Eiskühlung 7 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in wenig H_2O, zugesetzt. Nach einer Stunde wird durch das 3fache Vol. Alk. das rohe Prussoaquonatrium erhalten. Gelbe doppeltbrechende Prismen oder gelbes kryst. Pulver. Gibt $6H_2O$ leicht bei gew. T. im Vakuum über H_2SO_4, das 7. bei 90—110°, das 8. im komplexen Anion befindliche nur unter vollständiger Zersetzung bei höherer T. ab. Bei der Zersetzung durch höhere T. entstehen Eisenhexacyanverbindungen. Sehr llösl. in H_2O mit bräunlichgelber Farbe, beim Erh. der Reihe nach rothbraun, grün, intensiv blaugrün werdend. HCl färbt sofort grün, Natronlauge intensiv gelb. Beim Erh. wird die alkalische Lsg. rothbraun, dann bildet sich unter Ausscheidung von $Fe(OH)_3$ Ferrocyannatrium. Bromwasser oder auch $NaNO_2$ bei Gegenwart von Essigsäure färben intensiv violett (charakteristisch!), indem Prussiaquonatrium entsteht. Hingegen erzeugt $NaNO_2$ ohne Säure-

zusatz schon bei gew. T., rascher beim Erw. Prussonitritnatrium. Gelbes Schwefelammonium färbt hellgelb, dann allmählich grünlich. Durch NH_3, Na_2SO_3, $NaNO_2$, NaCN kann man mit einer in dieser Reihenfolge zunehmenden Leichtigkeit das H_2O im komplexen Anion des Prussoaquonatriums durch die Anionen dieser Salze ersetzen und hierdurch zum Prussoammoniaknatrium, Prussosulfitnatrium, Prussonitritnatrium, Ferrocyannatrium gelangen.

Prussiaquonatrium $\{\overset{III}{Fe}(CN)_5H_2O\}Na_2$, aquopentacyanferrisaures Natrium, Ferripentacyanaquonatrium, entsteht aus der entsprechenden Prussoverbindung, aber auch aus Prussonitritnatrium durch Oxydation mittelst Bromwasser, salpetriger Säure, $KMnO_4$ in Gegenwart von Essigsäure; z. B. Prussoaquonatrium wird in einem geringen Ueberschusse von 2—3%igem Bromwasser gelöst, die violette Lsg. durch viel Alk. und Ae. gefällt, die violette ölige Schicht wiederholt in Methylalkohol gelöst, mit Ae. gefällt, das schliesslich erhaltene dunkelblauviolette Pulver durch ein vollkommen trockenes Gemenge von Holzgeist und Ae. entwässert und mit dem Filter im Vakuum über H_2SO_4 getrocknet. Aeusserst hygroskopisch. Die intensiv blauviolette wässerige Lsg. bleibt nach Zusatz von HCl längere Zeit bestehen und geht erst beim Erh. durch Violettroth in Bräunlich über. NH_3 färbt beim Erw. gelb unter Bildung von Prussoaquo-, weiterhin von Prussoammoniaknatrium. Die durch HCl oder NH_3 veränderte Lsg. gibt mit $(NH_4)_2S$ keine Farbenreaktion. $(NH_4)_2S$, KJ, methylalkoholische Natronlauge, bilden $\{\overset{II}{Fe}(CN)_5H_2O\}Na_3$, Hydroxylaminchlorhydrat bewirkt in der Kälte erst nach Zusatz von Natronlauge Gelbfärbung und Gasentwickelung, sodann beim Erw. intensive Rothfärbung — für alle Eisenpentacyanverbindungen sehr charakteristisch.

Prussoammoniaknatrium $\{\overset{II}{Fe}(CN)_5NH_3\}Na_3 + 6\,H_2O$, aminopentacyanferrosaures Natrium, Ferropentacyanammoniaknatrium, scheidet sich unter Entwickelung von N als hellgelbes aus feinen Nadeln bestehendes Pulver aus, wenn man käufliches Prussinitrosonatrium bei 0° 48 Stunden lang mit konz. wässerigem Ammoniak stehen lässt. Dabei bildet sich unzweifelhaft vorerst Prussonitritnatrium, dessen NO_2 durch das NH_3 zu N reduzirt und nun durch H_2O ersetzt wird, so dass intermediär Prussoaquonatrium auftritt. Die Verbindung zersetzt sich merklich in wässeriger Lsg. bei gew. T., kann daher nur durch Lösen in kaltem H_2O und Fällen mit Alk. gereinigt werden. Wird durch $NaNO_2$ und Essigsäure zum Unterschiede vom Prussoaquonatrium bloss ganz schwach bläulich gefärbt[1]), und nach darauffolgender Uebersättigung mit NH_3 gibt $(NH_4)_2S$ keine Reaktion. Durch Bromwasser und Natronlauge wird die NH_3-Gruppe zu NO_2 oxydirt. Das NH_3 ist nicht sehr fest gebunden und wird schon bei gew. T. durch Einwirkung 30%iger Essigsäure gegen H_2O ersetzt. In schwach alkalischer Lsg. erfolgt bei 30—40° Umwandlung in Prussonitritnatrium innerhalb ½ Min. durch $NaNO_2$ und ebenso leicht in Prussosulfitnatrium durch Na_2SO_3.

---

[1]) Infolge Bildung einer kleinen Menge von Prussiaquonatrium, welche sich bei länger andauernder Einwirkung der freien salpetrigen Säure bei gew. T. vermehrt.

Prussiammoniaknatrium $\{\overset{III}{Fe}(CN)_5NH_3\}Na_2 + H_2O$, aminopentacyanferrisaures Natrium, Ferripentacyanammoniaknatrium, entsteht aus Prussoammoniaknatrium durch HNO_2 bei Gegenwart von Essigsäure. In eine Lsg. von 10 g $NaNO_2$ in 50 ccm H_2O, welche bei 0^0 mit 20 ccm 30%iger Essigsäure versetzt wurden, werden 15 g Prussoammoniaknatrium eingetragen; nach 2 Stunden wird mit Alk. und Ae. gefällt und das Produkt durch wiederholtes Lösen in H_2O und Fällen mit Alk. gereinigt, eventuell von Spuren mitentstandenen Prussiaquonatriums durch Ausziehen mit schwach wässerigem Methylalkohol befreit. Als Oxydationsmittel zur Darstellung der Prussiammoniakverbindung kann auch Br und Na_2CO_3 verwendet werden, während Bromwasser allein nebenher viel violettes Prussiaquonatrium entstehen lässt. Dunkelgelbes Pulver, in H_2O sehr leicht mit bräunlichrother Farbe lösl. Die Lsg. tingirt das Glas nur schwach. Durch Natronlauge wird sie goldgelb mit lebhaft gelbem Ablauf, entwickelt beim Kochen NH_3 und lässt reichlich röthliche Flocken fallen.

Prussosulfitnatrium $\{\overset{II}{Fe}(CN)_5SO_3\}Na_5 + 9\,H_2O$, sulfitopentacyanferrosaures Natrium, Ferropentacyansulfitnatrium, entsteht durch Einwirkung einer alkalischen Lsg. von Na_2SO_3 auf Prussinitroso- oder Prussonitritnatrium. 50 ccm des käuflichen 40%igen Natriumbisulfits werden mit 20%iger Natronlauge stark alkalisch gemacht, auf $+5^0$ abgekühlt und mit 20 g käuflichen Prussinitrosonatriums (Nitroprussidnatrium) versetzt. Die Lsg. färbt sich sofort intensiv gelbroth, vielleicht infolge Bildung eines nicht isolirten Additionsproduktes, und lässt nach 24stündigem Stehen bei 5^0 auf Zusatz von Alk. eine konz. wässerige Lsg. des Produktes fallen, welche von der darüber entstehenden Flüss. getrennt, wiederholt in H_2O gelöst und mit Alk. gefällt wird. Ist die stabilste unter den Eisenpentacyanverbindungen. Hellgelbe radial vereinigte Nadeln, llösl. in H_2O, jedoch schwer bei Gegenwart von verhältnissmässig wenig Alk. Beständig gegen $NaNO_2$ und H_2O_2 + Natronlauge, wird das Salz durch HNO_2 in essigsaurer Lsg. in Prussinitrosonatrium, durch Bromwasser, $KMnO_4$ + Essigsäure, HNO_2 + Methylalkohol in Prussiaquonatrium und Na_2SO_4 übergeführt.

Prussoarsenitnatrium $\{\overset{II}{Fe}(CN)_5AsO_2\}Na_4 + 10\,H_2O$, arsenitopentacyanferrosaures Natrium, Ferropentacyanarsenitnatrium, entsteht durch Einwirkung einer ges. Auflösung von As_4O_6 (4 Thle.) in 10%iger Natronlauge auf eine mit Natronlauge versetzte Lsg. von käuflichem Prussinitrosonatrium (3 Thle.) in der Nähe von 0^0. Hierbei geht vorerst das Prussinitrosonatrium in Prussonitritnatrium und dieses durch Verdrängung des NO_2 durch AsO_2 in das Endprodukt über. Die hellgelb gewordene Flüss. wird bei niedriger T. über H_2SO_4 eingedunstet und etwa auskrystallisirendes Natriumnitrit von Zeit zu Zeit entfernt. Die konz. Lsg. scheidet schliesslich die Verbindung in röthlichgelben, aus büschelig vereinigten, doppeltbrechenden, mikroskopischen Nadeln bestehenden Krystallkörnern ab. Löst sich in H_2O mit gelber Farbe. Die Lsg. gibt keine Reaktion mit $(NH_4)_2S$, einen weissen durch HCl hellblau werdenden Niederschlag mit $FeSO_4$, prachtvoll violette Färbung mit $FeCl_3$, welche durch HCl in Blau umschlägt, schön blaustichig

rothe Färbung beim Kochen mit Hydroxylamin und Natronlauge. Die Arsenitgruppe lässt sich leicht durch die Sulfit- und Cyangruppe verdrängen mittelst Einwirkung von Na_2SO_3 bei gew. T. bezw. von Alkalicyanid in der Wärme.

In naher Beziehung zu dem seiner Zusammensetzung nach unbekannten intensiv gefärbten Produkte aus Prussinitrosonatrium und Schwefelalkalien steht das **Prussinitrosothiokarbamidnatrium** oder Ferripentacyannitrosothiokarbamidnatrium, $\left\{\overset{III}{Fe}(CN)_5 - N\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown SCNHNH_2\end{matrix}\right\}Na_3$.

20 g käuflichen Prussinitrosonatriums, 10 g Thioharnstoff, 2 ccm 20%iger Natronlauge und 50 ccm H_2O werden 4 Tage unter öfterem Umschütteln bei + 5° stehen gelassen, mit gleichem Vol. Alk. versetzt, von dem ausgeschiedenen Prussoaquonatrium abfiltr.; das Filtr. wird bis zur völligen Ausfällung der neuen Verbindung in Form einer wässerigen Lsg. mit Ae. versetzt, zur wässerigen Schicht das gleiche Vol. Holzgeist und nach dem Filtr. Ae. hinzugefügt und die Fällung durch abermalige Behandlung mit Methylalkohol und Ae. gereinigt. Prachtvoll karmoisinrothes Pulver, in H_2O mit intensiver blaustichig rother Farbe lösl., welche durch Natronlauge oder NH_3 auch in der Hitze nicht verändert wird. Essigsäure bewirkt sofort Braungelbfärbung der Lsg., darauffolgender Zusatz von Natronlauge Wiederherstellung des Roth. $NaNO_2$ bewirkt auch beim Kochen keine Veränderung, durch $NaNO_2$ + Essigsäure tritt Verfärbung, durch nachfolgenden Zusatz von NH_3 Regenerirung der ursprünglichen Farbe ein. — $CuSO_4$ gibt einen schön rothen gegen verd. HNO_3 unveränderlichen Niederschlag, $FeCl_3$ + HCl bloss eine grüne Lsg., was die Substanz als Ferriverbindung charakterisirt. Bromwasser bildet Prussinitrosonatrium, was darauf hindeutet, dass in der ursprünglichen Nitrosogruppe bei der Bildung des Thioharnstoffderivates der O nicht durch H ersetzt wird. Denn Prussiammoniaknatrium wird wohl durch Br + Natronlauge, nicht aber durch Bromwasser zu Prussinitrosonatrium oxydirt.

Innerhalb des zur Darstellung vorstehend beschriebener Verbindung dienenden Gemisches geht eine allmähliche Umwandlung derselben in Prussoaquonatrium vor sich.

Hofmann nimmt an, dass auch bei der bekannten Einwirkung von H_2S oder Alkalisulfiden auf Prussonitrosonatrium vorerst blau, violett oder roth gefärbte Produkte entstehen, welche wie das Thioharnstoffderivat die Atomgruppe $-N\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown S-\end{matrix}$ oder eine ihr ähnliche enthalten, dann in Prussoaquonatrium übergehen unter gleichzeitiger Abspaltung der NO-Gruppe, die weiterhin zu NH_3 reduzirt wird. Aus Prussoaquonatrium und NH_3 würde schliesslich Prussiammoniaknatrium gebildet. Entsprechende Versuche haben ihm ergeben, dass sich thatsächlich die genannten Endprodukte bilden, wenn auch die primär auftretende S-haltige Verbindung ausser bei der Thioharnstoffreaktion niemals isolirt werden konnte.

Ferrorhodanid. Bei der Eisenrhodanreaktion entsteht, wie schon Manganini angenommen (O. 8, 4), $Fe(CNS)_3$, welches in neutraler Lsg. hydrolytisch in HCNS und kolloidales $Fe(OH)_3$ zerfällt und sich

hierdurch entfärbt (Rosenheim und Cohn, Z. anorg. Ch. **27**, 280). — Ueber die bei Reaktion von Rhodaniden auf Ferrisalze auftretende Färbung, Krüss und Moraht (Z. anorg. Ch. **1**, 399), Lapique (Bl. [3] **7**, 81), Vernon (Ch. N. **66**, 17, 77, 191, 202, 214; **67**, 66), Gladstone (Ch. N. **67**, 1). — Nach Lanncelot Andrews (Ch. N. **70**, 165) ist die Färbung einer Lsg. von $Fe(CNS)_3$ in wasserfreiem Amylalkohol ebenso stark wie die einer 4mal konzentrirteren wässerigen Lsg. Dies steht im Einklang sowohl mit der Annahme, dass die Ursache der der Verdünnung voraneilenden Abnahme der Färbung wässeriger Lsgn. von $Fe_2(CNS)_6$ die hydrolytische Zersetzung des Salzes sei, als auch mit der Erklärungsweise von Magnanini (O. **8**, 1), dass die Erscheinung durch elektrolytische Dissociation bedingt sei.

Eisenrhodanid wird durch Cu, Kupferrhodanid durch Fe in Ferrocyaneisen und CuS übergeführt (H. Bower, P. **17**, 756).

Die **Dodekaferrirhodanide** $\overset{I}{Me}_9Fe(SCN)_{12} + aq$ von Krüss und Moraht (III, 381) sind nach Rosenheim und Cohn (Z. anorg. Ch. **27**, 280) **Ferrihexarhodanide** der Zusammensetzung $\overset{I}{Me}_3Fe(SCN)_6$ und als Salze eines in alkoholischer Lsg. beständigen violetten Anions $Fe(SCN)_6$ zu betrachten, welches in wässeriger Lsg. in rothes Ferrirhodanid $Fe(SCN)_3$ und Rhodan zerfällt. Die Ferrihexarhodanide von Krüss und Moraht, $\overset{I}{Me}_3Fe(SCN)_6$, sind Ferrohexarhodanide $\overset{I}{Me}_4Fe(SCN)_6$.

Das Natriumdodekaferrirhodanid von Krüss und Moraht, $Na_9Fe(SCN)_{12} + 4H_2O$, ist immer nach $\mathbf{Na_3Fe(SCN)_6 + 12H_2O}$ zusammengesetzt und bildet dunkle Kryst. mit intensiv grünem Reflex, in H_2O tief blutroth, in absolutem Alk. violett lösl. (Rosenheim und Cohn l. c.).

Kaliumsalz $K_3Fe(SCN)_6 + 4H_2O$ (Rosenheim und Cohn l. c.).

Ammoniumsalz $(NH_4)_3Fe(SCN)_6 + 4H_2O$ (Rosenheim und Cohn).

Das **Natriumferrihexarhodanid** von Krüss und Moraht ist **Natriumferrohexarhodanid** $Na_4Fe(SCN)_6 + 12H_2O$ und ist nach der Vorschrift dieser Autoren nicht darstellbar, sondern nur aus HSCN, $FeCO_3$ und NaSCN (Rosenheim und Cohn l. c.).

Kaliumferrohexarhodanid $K_4Fe(SCN)_6 + 4H_2O$, hellroth (Rosenheim und Cohn l. c.).

Ammoniumferrohexarhodanid $(NH_4)_4Fe(SCN)_6 + 4H_2O$, dem Kaliumsalze ähnlich (Rosenheim und Cohn l. c.).

$\mathbf{C_2S_7Fe_2(NH_3)_6 \cdot 2H_2O}$ entsteht, wenn man zu konz. NH_3 $Fe(OH)_3$ und CS_2 bringt, vorerst als dunkelrothe Lsg., aus welcher die Verbindung in schwarzen Prismen mit violettem Flächenschimmer kryst. An der Luft sehr zersetzlich, verglüht unter starker Rauchbildung (K. A. Hofmann und Wiede, Z. anorg. Ch. **11**, 379).

Eisen und Silicium.

Si verhält sich gegen geschmolzenes Gusseisen oder Eisenkarbid ähnlich dem B (Moissan, C. r. **119,** 1172; vergl. S. 800). — Donath und Haissig (St. **17,** 670) bezeichnen Roheisen mit mehr als 5 % Si als Ferrosilicium. Durchschnittlich erhebt sich der Si-Gehalt des technischen Ferrosiliciums bis zu höchstens 16 % Si.

Da Si die Ausscheidung von C aus dem Fe bewirkt, so ist nicht — trotz mehrfacher gegentheiliger Angaben — zu erwarten, dass Si-reiches Ferrosilicium Eisenkarbid enthält. Thatsächlich ergaben Analysen solcher Produkte, dass der C darin theils als Graphit, theils als feinvertheiltes Siliciumkarbid oder als Eisensiliciumkarbid vorhanden ist.

Darstellung von Ferrosilicium aus Fe, Quarz und Koks oder Eisenerz, Quarz und Koks oder Martinschlacke und Koks auf elektrischem Wege und die Verwendung des Produktes als Zusatz beim Bessemerprozesse, zur Umwandlung von weissem in graues Roheisen und als Zusatz zum Stahl, G. Gin (Elektroch. Z. **8,** 148).

Ferrosilicium Fe_2Si aus weichem Fe und kryst. Si durch Erh. auf 1200° C. oder im elektrischen Ofen durch einen Strom von 900 Amp. und 50 Volt und Behandlung mit verd. HNO_3 (1 : 4); kleine metallglänzende Prismen, $SG._{22}$ 7,0, leichter schmelzbar als Fe; wird von HFl und von Königswasser sehr lebhaft, als feines Pulver von HCl langsam, von HNO_3 nicht merklich angegriffen (Moissan, C. r. **121,** 621). — Fe_2Si von denselben Eigenschaften wie das von Moissan gewonnene erhielt P. Lebeau (C. r. **131,** 583) durch Erh. von 150 g Fe mit 300 g 10%igem Kupfersilicium in mit C gefüttertem Tiegel im Windofen und folgeweise Behandlung des Produktes mit 10%iger HNO_3, 10%iger Natronlauge, HNO_3, H_2O und als Bestandtheil des im elektrischen Ofen dargestellten 10—20%igen Ferrosiliciums, indem er dieses erst mit verd., dann mit konz. HNO_3 behandelte und schliesslich mit HNO_3 im Rohre erh. Das Silicid aus Ferrosilicium hatte jedoch nur annähernd die Zusammensetzung Fe_2Si. Jedenfalls enthielt es nie mehr als 20 % Si.

$\mathbf{Fe_3Si_2}$ aus Fe, C und Sand im elektrischen Ofen; bis **1** cm lange Kryst., SG. 6,36, neben Si-reicheren Verbindungen, deren eine sich $FeSi_2$ annäherte; wird nur sehr wenig von Königswasser, leicht von HFl und von schmelzendem K_2CO_3 angegriffen (G. de Chalmot, J. Am. Ch. Soc. **17,** 923).

$\mathbf{FeSi_2}$ erhielt de Chalmot (Am. **19,** 118) als unlösl. Rückstand nach Behandlung von Ferrosilicium mit 39 % Si mit verd. HFl (vergl. Hahn, A. **129,** 57).

A. Jouve (Bl. [3] **25,** 290) fand in 20%igem Ferrosilicium Fe_2Si, in mehr als 25%igem **FeSi**, letzteres in regulären Tetraëdern mit einem geringen Gehalte an S, C, P und Ca. Chalmot's $FeSi_2$ aus 41%igem Ferrosilicium scheint ihm ein Gemenge oder eine Legirung von FeSi mit Si zu sein. $\mathbf{Fe_3Si_2}$ und Fe_5Si_2 vermochte er in kryst. Form nicht zu erhalten. Er fand in jedem Eisensilicid aus technischem Ferrosilicium C, von welchem er annimmt, dass er atomistisch für Si eintritt und dass er für die Konstitution dieser Verbindungen von

wesentlicher Bedeutung ist. Dagegen tritt P. Lebeau (C. r. **132**, 681; Bl. [3] **25**, 534) für die Existenz von $FeSi_2$ und für das Vorhandensein dieses Silicids im Ferrosilicium neben Fe_2Si und FeSi ein, während er die Substitution von Si durch C in diesen Verbindungen bestreitet. — Fe_5Si_2, Fe_3Si_2, FeSi aus Mn-armem Ferrosilicium Carnot und Goutal (C. r. **125**, 148). — Eisensilicid und Eisenkohlenstoffsilicid im Calciumkarbid (Moissan, C. r. **127**, 457). — H. v. Jüptner (Oe. **40**, 457) findet, dass die Bildungswärme des Eisensilicids von der Menge des aufgenommenen Si abhängt. Bezogen auf 1 kg Si, beträgt sie

bei Aufnahme von % Si	0,2	2,1	4,1	7,34
Wärmeeinheiten	— 41500	— 1571	+ 1000	+ 3378

Hoepfner (P. **14**, 600) ersetzt die C-Substanz elektrolytischer Anoden theilweise oder ganz durch das haltbare Ferrosilicium.

Ferrosilikat. Bildungswärme. $FeO . CO_2 + SiO_2 = FeO . SiO_2 + CO_2$ — 7,6 Cal. (Le Chatelier, C. r. **120**, 623). $FeO + SiO_2 = FeO . SiO_2$ + 5 Cal. (Le Chatelier l. c.).

Ferrofluorsilikat $FeSiFl_6 + 6H_2O$ ist vollkommen isomorph mit den Silikofluoriden des Mg, Mn, Zn, Co, Ni, Cu; Krystallmessung (H. Dufet, Bl. Soc. franç. Minéral. **24**, 118).

Konstitution der **Ferromagnesiumglimmer**, F. W. Clarke (Sil. [3] **38**, 384).

Eisen und Zinn.

Ferrimetastannat scheint nach Antony und Mandolfo (G. **28**, II, 142) zu entstehen, wenn HNO_3 auf Sn bei Gegenwart von $Fe(NO_3)_3$ einwirkt, ist wlösl. in HCl, lösl. in kalter Kalilauge zu einer Flüss., welche beim Kochen $Fe(OH)_3$ ausscheidet.

Das **Ferrisalz der Phosphorzinnsäure** soll nach Antony und Mandolfo (l. c.) durch Einwirkung von HNO_3 auf Sn bei Gegenwart von $Fe(NO_3)_3$ und Phosphaten entstehen.

Eisen und Kalium.

Kaliumferrit $Fe_2O_3 . K_2O$ entsteht beim fortgesetzten Kochen von wasserfreiem oder hydratischem Eisenoxyd mit starker Kalilauge erst in Form mikroskopischer, wahrscheinlich rhombischer Platten von quadratischer Begrenzung und geht bei weiterem Erh., wenn alles H_2O ausgetrieben ist, in reguläre Oktaëder über. Kryst. der letzten Art entstehen auch beim Schmelzen von Eisenoxyd mit K_2CO_3 und KCl. Die Verbindung wird durch H_2O ziemlich rasch zersetzt zu hydratischem amorphen Eisenoxyd, welches in Pseudomorphosen zurückbleibt (van Bemmelen und Klobbie, J. pr. [2] **46**, 497).

Kaliumferrat. 80—90 g abgepresstes, von Mn freies $Fe(OH)_3$ werden mit 80 g H_2O und 50 g KOH angerührt, nach dem Erkalten mit 50 g Br, unter Kühlung mit weiteren 20 g KOH versetzt und auf 60^0 erw. Das ausgeschiedene K_2FeO_4 wird nach dem Trocknen auf

Thon mit 96 %igem Alk., dann mit Ae. gewaschen, in wenig H_2O gelöst, die Lsg. in viel 85 %igen Alk. gegossen. Dabei scheidet sich das reine Salz als schwarzrothes Pulver aus. Es wird durch wenig H_2O rasch unter O-Entwickelung, ebenso durch Säuren zersetzt und zersetzt sich bei 255° zu Kaliumferrit (Moeser, A. P. **233,** 521; J. pr. [2] **56,** 425).

Eisen und Natrium.

Natriumferrit $Fe_2O_3 . Na_2O$. a) Gekreuzte grünliche Säulen aus starker Natronlauge bei längerem Kochen mit Eisenoxyd; b) hexagonale Platten, beim Schmelzen von Eisenoxyd mit NaOH oder Na_2CO_3 und NaCl entstehend, mitunter auch in rhombischen Kryst., Stäbchen, kugelförmigen Kryst., langen Nadeln auftretend; je nach der Dicke grüngelb, gelb bis roth. Das Ferrit a bildet mit H_2O amorphes Eisenhydroxyd in Pseudomorphosen, das Salz b ein durchsichtiges krystallisirtes $Fe_2O_3 . H_2O$ (van Bemmelen und Klobbie, J. pr. [2] **46,** 497). Hexagonale Natriumferrite dürften auch die von Brunck und Graebe (III, 303) gewesen sein, bevor sie sich durch Behandlung mit H_2O in kryst. $Fe_2O_3 . H_2O$ umgewandelt hatten (van Bemmelen und Klobbie l. c.).

Natriumferrat. C. Rossell (Bl. **16,** 224; J. Am. Ch. Soc. **17,** 760) erhält Na_2FeO_4 durch Erh. von Fe_2O_3 und Na_2O_2 und Zusammenbringen der Schmelze mit Eis. Siehe auch S. 757.

Eisen und Calcium.

Calciumferrat ist in H_2O lösl. (Rossell l. c.).

Eisen und Baryum.

Baryumferrat $BaFeO_4 + H_2O$ ist das beständigste aller eisensauren Salze. Es entsteht auch aus $BaCrO_4$ durch Umsetzung mit Natriumferrat und setzt sich selbst mit Alkalisulfaten und -karbonaten nicht, mit H_2SO_4 nur langsam um.

Wird auch aus K_2FeO_4 durch Fällung mit $BaCl_2$ oder durch Erh. von $Fe(OH)_3$ mit Barytwasser und Hypochloriten als dunkelkarmoisinrothes in H_2O unlösl. Pulver enthalten. Durch Umsetzung mit Lsgn. der Karbonate können daraus die Ferrate der Alkalien in Lsg. gewonnen werden (Moeser, A. P. **233,** 521; vergl. dagegen Rossell l. c.). Vollständige Bibliographie über Eisensäure (C. Rossell l. c.).

Eisen und Bor.

Eisenborid FeB. a) Amorph bleibt es als graues Pulver zurück nach Ueberleiten von BCl_3 über im Porzellanrohre zur Rothglut erh. reduzirtes Fe. b) Krystallinisch wird es erhalten durch Erh. von B mit reduzirtem Fe oder von Schmiedeeisen mit B auf 1100—1200° oder durch kurzes Erh. von Fe im mit B gefütterten Tiegel mittelst des elektrischen Ofens und Behandlung des zermahlenen Regulus mit

verd. HCl (1 : 3). Das Kryst. FeB bildet glänzende braungraue Kryst. vom $SG._{18}$ 7,15; unveränderlich in trockener Luft; brennt beim Erh. in O; reagirt bei Rothglut heftig mit Cl unter Bildung von $FeCl_3$ und BCl_3, liefert anscheinend mit Br ein Doppelbromid, wird von J bis 1100° C. nicht angegriffen, von P, S leicht verändert, von schmelzenden Alkalikarbonaten und -hydroxyden energisch, von $KClO_3$ erst oberhalb des S., von konz. H_2SO_4 erst beim Kochen, von konz. HCl und HFl nur langsam angegriffen, von konz. HNO_3 sehr lebhaft gelöst (Moissan, C. r. **120,** 173).

Eisenborid entsteht auch aus Eisenborat bei Roth- oder Weissglut durch Reduktionsmittel. Beim Schmelzen von Eisenerzen mit C unter Borax gelegentlich der trockenen Eisenprobe geht 0,5—2 % B ins Fe ein, beeinflusst erheblich dessen Eigenschaften und kann so Fehlschlüsse bezüglich der Verwendbarkeit der Erze und der Beschaffenheit des aus ihnen erhältlichen Fe veranlassen (H. N. Warren, Ch. N. **75,** 91).

Bei Einwirkung von B auf geschmolzenes Gusseisen oder Eisenkarbid wird der C durch B ersetzt, indem sich zwischen Eisenborid und Eisenkarbid ein mit der T. und den Verunreinigungen des Bades schwankendes Gleichgewichtsverhältniss herstellt (Moissan, C. r. **119,** 1172).

Eisenboracit mit bloss 7,9 % Fe statt der durch die Formel $Mg_3B_8O_{15} . Fe_3B_8O_{15} . MgCl_2$ geforderten Menge von 21,8 % in der Carnallitregion der Muttersalzlager von Douglashall; schöne grüne durchsichtige Kryst. bis 3 mm im Durchmesser, Ochsenius (J. Min. **1889,** I, 272).

Eisenchloroborat $6FeO . 8B_2O_3 . FeCl_2$ erhielten Rousseau und Allaire (C. r. **116,** 1195) durch 1stündiges Ueberleiten des Dampfes von $FeCl_3$ über ein rothglühendes Gemenge von Calciumborat und überschüssiger Eisenfeile und Auslaugen der Masse mit H_2O in Form unlösl. durchsichtiger würfeliger pseudoregulärer Kryst., in welchen mitunter kleine Mengen Fe durch Ca ersetzt erschienen.

Legirungen des Eisens.

$FeSn_2$, braunschwarze bis schwarze rhombische Säulen mit Metallglanz, ferner Fe_2Sn_3, Fe_3Sn_4, Fe_4Sn_5, Fe_5Sn_6, FeSn, Fe_3Sn, Fe_4Sn, Fe_9Sn, zum Theil in undeutlichen Kryst., hat Headden (Sil. [3] **44,** 464) durch Schmelzen von Zinnerz mit Anthrazitstaub, Kalk, Flussspath und Ferrum reductum oder Gusseisen im Graphittiegel erhalten. Diese Legirungen sind vollständig lösl. in HCl, sehr spröde, theilweise magnetisch, sehr schwer schmelzbar und brennen an der Kerzenflamme unter Ausstossung eines dichten Rauches und Verbreitung eines starken an den des Arseniks erinnernden Zinngeruches.

Eisenantimon. SG. und mittlere spezifische Wärme von Legirungen des Fe und Sb mit ca. 18,5—81 % Fe, J. Laborde (C. r. **123,** 227). Diese Eigenschaften ändern sich sprungweise, wenn der Fe-Gehalt unter- oder oberhalb des der Formel Fe_3Sb_4 entsprechenden liegt, wie dies auch schon von Weiss bezüglich der magnetischen Eigenschaften gezeigt wurde.

Mg-Zn-Fe mit 70% Mg, 8% Zn und 12% Fe erhielt Warren (Ch. N. **67,** 78) durch Elektrolyse von Magnesiumnatriumchlorid mit Zn als Kathode und C als Anode bei Zusatz von $FeCl_2$ oder auch durch Einwirkung von $FeCl_2$ auf das aus Natriumzink und Magnesiumnatriumchlorid erhältliche Produkt; spröd und leicht pulverisirbar, soll diese Legirung als Ersatz des Mg-Pulvers zur Erzeugung von Blitzlicht dienen.

Pidot (Z. angew. Ch. **1893,** 182) gewinnt **Fe-Cu-Zn**-Legirungen, **Eisensilber** oder **Ferrobronze** durch Zusammenschmelzen von 40 Thln. Cu, 25 Thln. Zn und 35 Thln. Fe, nachdem die Metalle durch Behandlung mit HCl und darauffolgende Einwirkung von Wasserdampf und Trocknung, immer unter Ausschluss der Luft, von Oxyden befreit worden sind.

Zur Darstellung von **Ferrobronze** bereitet Bott (J. S. J. **11,** 694) aus FeS und Zn Eisenzink und schmilzt dieses entweder bloss mit Cu oder setzt auch Titaneisen, Wolframit oder Chromeisenstein zu.

Fe-Al-Legirungen verschiedener Zusammensetzung nebst Bestimmungen ihrer SG. und Einfluss des Al auf den C der Eisenkarbide, Hogg (J. S. J. **12,** 239).

$FeAl_3$ entsteht durch Schmelzen von 1 Thl. Fe mit 3 Thln. Al und Behandeln des Regulus mit 2%iger HCl; derbe spiessige Kryst., an der Luft blau anlaufend, ohne den Glanz zu verlieren; SG. 3,734; llösl. in konz. Säuren (O. Brunck, B. **34,** 2733).

Festes **Eisenamalgam**, durch Pressen vom überschüssigen Hg befreit, ist trocken haltbar (Ferée, Bl. [3] **25,** 615), verändert sich jedoch feucht zu einem schwarzen Pulver von metallischem oder schwach oxydirtem Fe (?); magnetische Eigenschaften (Zamboni, P. A. [2] Beibl. **20,** 214; Nuov. Cim. [4] **2,** 26).

Nach J. Heibling (J. S. J. **15,** 726; M. sc. [4] **10;** Brevets 80; D.R.P. 86503) können **Ferromangan** und andere Fe-Legirungen vortheilhaft elektrolytisch gewonnen werden mittelst eines mit C-Platten ausgelegten Schachtofens als Kathode, dessen bewegliche Eisensohle die Anode bildet, aus selbst armen oxydischen Erzen unter Zugabe von C und CaO, bei überschüssigem Si auch $CaFl_2$, wobei eine Schlacke von Ca- und Si-Karbid entsteht. — Gewinnung von Ferromangan aus geschwefelten Fe-Erzen (Schwarz und Weisshut, P. **19,** 149; St. **10,** 442). — Eine beständigere Mn-Fe-Legirung vermuthet Lorenz (Z. anorg. Ch. **12,** 393) in den kleinen gelben Kryställchen, welche sich nach der Elektrolyse von Kalilauge zwischen Ferromangan und CuO als Elektroden in dem aus $Fe(OH)_3$ bestehenden Schlamme finden.

Nach Hogg (St. **1894,** 1029) enthalten die meisten Ferromangane Kohlenstoffstickstoff- und Stickstofftitan, welche nach Behandlung mit verd. HNO_3 und Schlämmen des zerdrückten Lösungsrückstandes in kupferglänzenden Mikrokryst. zurückbleiben. 1 ccm der Legirung ergab mindestens 50000 Kryställchen.

Bei Steigerung des Mn-Gehaltes von Manganstahl über 8% wächst dessen Zähigkeit und Festigkeit mit zunehmendem Mn-Gehalte, falls die glühende Legirung in H_2O abgelöscht wurde. Ablöschen in Oel wirkt minder gut, und in gewöhnlicher Weise gelöschter Manganstahl ist spröde und nicht besonders fest. Der Manganstahl lässt sich

wegen seiner grossen Härte schwer bearbeiten (Ledebur, St. **13,** 504; vergl. Hadfield, Ch. C. **1889,** 271). — Um Manganstahlgüssen eine grössere Zähigkeit zu verleihen, werden dieselben nach Hadfield (P. **18,** 461) langsam bis auf Orangeglut d. i. 920° erh. — um so langsamer, je massiger sie sind — und schliesslich in kaltem H_2O abgeschreckt. — Bei niedriger T. sind im Spektrum des Mn-haltigen Fe fast nur die Linien des Mn, daneben bei höherer T. einige unbekannte Linien und erst bei der höchsten sämmtliche Fe-Linien zu sehen (Paroy, Nature **45,** 253). — Hadfield's Manganstahl mit 13 % Mn ist nicht magnetisch, zeigt unter allen Fe-Legirungen das geringste elektrische Leitungsvermögen und ist um so hämmerbarer, je mehr er gehärtet ist. Durch 2stündiges Erh. auf 550° wird er nach Hadfield magnetisch, durch Erh. auf 800° und rasche Abkühlung wieder unmagnetisch. Le Chatelier (C. r. **119,** 272) schliesst aus dem bei 740° liegenden Schnittpunkte der Kurven, welche den Leitungswiderstand beider Modifikationen bei verschiedenen Tn. darstellen, dass dies der Umwandlungspunkt der allotropen Manganstahlformen sei. Beide Formen besitzen denselben Ausdehnungskoeffizienten. Ueber die nähere Zusammensetzung dieses Manganstahls aus Fe, Mn, Härtungskohle und Eisenmangankarbid, sowie die Härtung desselben, Howe (Rev. univers. des mines **1894,** 314; Berg- u. Hüttenm. Z. **53,** 402).

Manganeisen verbrennt bei hoher T. unter Spratzen und Verbreitung eines röthlichen Dampfes; ein Theilchen des Verbrennungsproduktes ertheilte dem H_2O Permanganatfärbung (Stone, Am. **10,** 230). Nach Rossell (ibid.) dürfte die Färbung von einem Ferrat oder, falls das H_2O sauer war, von einem Manganat stammen, welches hierbei in Uebermangansäure überging.

Eisenmanganaluminium. Nach Hogg (Brit. Ass. Edinburgh-Meeting **1892,** Sect. B; Ch. N. **66,** 140) erwiesen sich 2 Fe-Mn-Al-Legirungen nachstehender Zusammensetzung als nicht viel weniger magnetisch wie Fe, obwohl schon Gehalte von über 12 % Mn und über 12 % Al für sich das Fe seines Magnetismus berauben.

	Fe	Mn	C	Al	Si	S	P	Cu	Summe
I	10,80	54,86	2,32	25,34	0,79	Spur	0,107	0,075	94,292
II	14,80	75,40	5,55	3,05	0,886	„	0,184	0,075	99,945.

I war der abgegossene Antheil der gut gemengten Schmelze von 50 Pfund Ferromangan (mit 82 % Mn) und 5,56 Pfund Al (mit 99,5 % Al), II jener Antheil derselben, welcher während des Giessens im Tiegel plötzlich erstarrt war. II zerfiel nach 3 Monaten in kleine Stücke, wie dies 85%iges Ferromangan thut, während I nach derselben Zeit unverändert geblieben war. Die Differenz gegen 100 in der Zusammensetzung von I dürfte die Folge von eingetretener Oxydation sein.

Elektrolytische Gewinnung von Legirungen des Fe mit Al, Mn, Ni, Cr (Heibling, Z. Elektroch. **2,** 644).

Zeisel.

Kobalt.

i. AG. 59,0; d. AG. 58,56.

Vorkommen. Neue Kobaltmineralien der Provinz Messina, G. La Valle (R. A. L. [5] **7,** II, 68).

Darstellung. Nach Hubert Grosse-Bohle (P. **19,** 383) wird Co aus der Lsg. des Chlorids oder Sulfats durch Zn in der Hitze rasch und vollständig abgeschieden. Die Zn-Stücke werden zweckmässig innerhalb und ausserhalb der Flüss. an einander gerieben, um das Co immer wieder loszulösen.

Reindarstellung von Co-Verbindungen bezw. Co. Nach Sörensen (Z. anorg. Ch. **5,** 354) liefert die präparative Trennung des Co von Ni von Langier (A. **9,** 267), welche sich auf die verschiedene Löslichkeit der Oxalate in NH_3 gründet, ein ziemlich gutes Ergebniss, ist aber sehr zeitraubend. Die fraktionirte Fällung mit NaOH nach Anthon (Büchner's Rep. **9,** 44) führt wohl zur Entfernung von Cu und Fe, aber nicht zur Trennung des Ni und Zn von Co. Das Verfahren von Fischer (P. A. **12,** 477) ist wegen der grossen Menge des erforderlichen KNO_2 unbequem, ebenso die Methode von Liebig (A. **41,** 291) wegen Verwendung grosser Mengen von KCN. Hingegen führt die Abscheidung des Co als Chloropentamminkobaltichlorid nach Claudet (A. **80,** 278) zu reinem Co-Präparat in guter Ausbeute. Durch Digestion mit Chlorkalk nach Patera (J. pr. **67,** 21) wird zwar zuerst Co gefällt, jedoch nicht frei von Ni. Das Verfahren von Thompson — Fällung des Co bei Gegenwart von Ni in schwach saurer Lsg. der Chloride durch Zusatz von $CaCl_2$, NH_4Cl und Ammoniumkarbonat in bestimmten Mengenverhältnissen — ist unbrauchbar. Das Verfahren von Guyard (Bl. **25,** 509), auf der verschiedenen Löslichkeit des CoS und NiS in KCN beruhend, kann zur Reinigung des Co benutzt werden, auch die Fällung von Kobaltammoniumphosphat aus der Lsg. der Nitrate oder Sulfate durch Phosphorsalz, Ammoniumbikarbonat und NH_3 in der Kochhitze nach Dirvell (C. r. **89,** 803). Letztere erfordert jedoch sehr grosse Mengen von Phosphorsalz.

Eigenschaften. Spez. Wärme zwischen — 78,4° und + 15° 0,939, zwischen — 182,4° und — 78,4° 0,712. Sie sinkt daher bei

fallender T. und kommt gleichzeitig der spez. Wärme des Ni näher (W. A. Tilden, Proc. R. Soc. **66**, 244).

Atomgewicht. Durch fraktionirte Extraktion von Kobalthydroxyd mit wässerigem NH_3 verschiedener Konz., Ueberführung der gelösten Antheile in reines CoO und Reduktion des letzteren zu Co ist Remmler (Z. anorg. Ch. **2**, 220) zu Werthen für das AG. gelangt, welche zwischen 58,9 und 58,3 liegen, demnach um 1,02 % differiren. Er schliesst daraus in Uebereinstimmung mit Krüss und Schmidt (III, 393), dass nach bekannten Methoden gereinigtes Co nicht einheitlich sei. W. Hempel und Herm. Thiele (Z. anorg. Ch. **11**, 73) zeigten jedoch, dass die von Remmler beobachteten Differenzen auf Fehlern der Methode beruhen. — Cl. Winkler (Z. anorg. Ch. **4**, 10, 462) gelangt durch maassanalytische Bestimmung des Cl in wasserfreiem $CoCl_2$ aus in Platingefässen elektrolytisch abgeschiedenem Metall zu Werthen, welche zwischon 59,5996 und 59,7311 schwanken (6 Bestimmungen), und durch die gewichtsanalytische Bestimmung zu solchen, welche zwischen 59,6044 und 59,7480 liegen (6 Bestimmungen). Als Mittel beider Versuchsreihen ergibt sich das AG. 59,6613. Hierbei wurde das Co entsprechend berücksichtigt, welches in dem geringen unlösl. Rückstande vorgefunden wurde, der sich beim Lösen des bei 150° entwässerten $CoCl_2$ in H_2O ergeben hatte. Um dem Einwande zu begegnen, dass in den verarbeiteten Lsgn. basisches Chlorid oder gelöstes Hydroxyd enthalten sein konnte, wurde das AG. auch durch Wägung von Ag aus der Reaktion: $Co + 2AgNO_3 = Co(NO_3)_2 + 2Ag$ bestimmt und hierbei das vom Ag eingeschlossene Co in Rechnung gebracht. So ergaben sich die Werthe 59,6356 und 59,6164, im Mittel 59,6260, alle Zahlen bezogen auf Ag = 107,66. — Die elektrolytische Abscheidung des Co in Platingefässen hatte sich als nothwendig erwiesen, weil in Glas gewonnenes Co Substanzen des Glases enthielt und infolge dessen auch alkalische Reaktion zeigte. Die von Krüss und Schmidt (III, 393) sowie von Remmler beobachteten Unregelmässigkeiten sind durch diese Verunreinigungen zu erklären. — Später (Z. anorg. Ch. **8**, 1) hat Winkler mit Rücksicht darauf, dass der Beweis für die Neutralität des wasserfreien $CoCl_2$ nicht erbracht werden konnte, dass elektrolytisch abgeschiedenes Co stets etwas Kobaltoxyd eingeschlossen enthält, dass das durch Co aus $KAuCl_4$ abgeschiedene Au gerade so wie das aus $NaAuCl_4$ nie frei von Co zu erhalten war, und dass auch die Messung des durch Co aus Säuren entwickelten H zu keiner einwandsfreien Bestimmung des AG. führte, dieses auf folgende Weise ermittelt. Das aus einer ammoniakalischen Ammoniumkobaltosulfatlsg. elektrolytisch abgeschiedene Co wurde behufs Reduktion des darin enthaltenen $Co_2O_3 . 2H_2O$ (0,36—0,53 %, vermuthlich etwas weniger) in H geglüht und mit der 5fachen Menge reinen J und ebensoviel KJ in 40%iger Lsg. im verschlossenen Gefässe einen Tag stehen gelassen. Nachdem auf diese Weise vollkommene Lsg. eingetreten war, wurde der Ueberschuss des J durch $Na_2S_2O_3$ zurücktitrirt. Es ergab sich Co = 59,3678 für H = 1. Dass dieser Werth etwa infolge Unreinheit des Metalls oder des zur Reduktion verwendeten H oder durch Occlusion von H merklich beeinflusst sein könnte, weist Winkler (Z. anorg. Ch. **8**, 291) zurück. — W. Hempel und Herm. Thiele

(Z. anorg. Ch. **11**, 73) fanden unter Anwendung weitgehender Vorsichtsmaassregeln (im Originale nachzusehen): 1. durch Wägung von CoO und Co Co = 58,843, 58,912, 58,788; 2. durch Wägung von Co und $CoCl_2$ Co = 58,66, 58,57, 58,66, 58,58, 58,68, 58,69; 3. durch Wägung des Co und des äquivalenten AgCl mit Korrektur für das im Waschwasser gelöste AgCl Co = 58,770, 58,799, 58,780, 58,731. Daher im Mittel und auf den luftleeren Raum reduzirt 1. 58,820, 2. 58,61, 3. 58,765 (H = 1). Sie halten den letzten Werth für den richtigsten. Er stimmt gut mit dem von Zimmermann (III, S. 393) gefundenen. ist aber um 0,8 kleiner als der von Winkler ermittelte. — Th. W. Richards und G. P. Baxter (Proc. Am. Acad. Arts and Sciences **33**, 7; Ch. N. **77**, 20, 30) gelangten durch die Bestimmung des Br in wasserfreiem $CoBr_2$ zu 58,99 (0 = 16) oder 58,55 (0 = 15,88) als dem wahrscheinlichsten Werthe. Demnach wäre das AG. des Co höher als das des Ni. Vergl. hierzu die Bemerkungen von Clemens Winkler (Z. anorg. Ch. **17**, 36) und die Erwiderung von Richards und Baxter (Z. anorg. Ch. **21**, 250). — Die Bestimmung des Co in sublimirtem $CoBr_2$ ergab den Mittelwerth 58,995, ist jedoch infolge einer aus dem Porzellan herrührenden Verunreinigung mit einer Unsicherheit von 1 : 6000 behaftet (Richards und Baxter, Z. anorg. Ch. **21**, 250). — Die Reduktion des $CoCl_2$ ergab 59,045, die des CoO 58,954 als Mittelwerth. Die beiden letzten Bestimmungen sind wegen der Unmöglickeit, $CoCl_2$ und CoO vollkommen rein herzustellen, mit grösseren Fehlern behaftet als die an $CoBr_2$ ausgeführten (Richards und Baxter, Z. anorg. Ch. **22**, 221; Am. Proc. Acad. **1900**, Nr. 35, 3). Durch Beziehung auf J = 125,90 wird dieser Werth zu 59,0722 (Winkler, Z. anorg. Ch. **17**, 36).

Erkennung. Papasogli (L'Orosi **21**, 265) weist Co durch die Violettfärbung auf Zusatz vom NaOH bei Gegenwart von Saccharose nach. Empfindlichkeit 1 : 50000. Auch neben nicht allzuviel Ni anwendbar. Letzteres fällt bei der Probe als grünlicher Niederschlag. Ist viel Ni vorhanden, so wird nach Zusatz obiger Reagentien filtr. und das Filtr. mit Natriumamylsulfokarbonat — gelbgrüne Färbung — oder $(NH_4)_2S$ — kastanienbraune Färbung — auf Co geprüft. — Kobaltosalzlsgn. färben nach Zusatz von KSCN darüber geschichteten Aetheralkohol prächtig blau. Empfindlichkeit 1 : 10000 bis 1 : 20000 (Rusting, Nederl. Tijdschr. Pharm. **11**, 42). Um diese Co-Probe neben Ferrisalzen ausführen zu können, schüttelt H. Wefers Bettink (ibid. **11**, 64) nach Zusatz von KSCN das Eisenrhodanid vorerst mit reinem Ae. vollständig aus und überschichtet dann erst mit Aetheralkohol. Noch einfacher: er reduzirt das Ferrisalz durch Zusatz von $Na_2S_2O_3$, welches er bis zum Verschwinden der anfänglichen Röthung zufügt, filtr. und stellt dann die Rusting'sche Probe an. Es gelingt so 1 mg Co neben 1 g $FeCl_3$ nachzuweisen. Denselben Zweck erreicht Treadwell (Z. anorg. Ch. **26**, 108) durch Zusatz von Na_2CO_3 nach dem des NH_4SCN. Durch Na_2CO_3 wird wohl Eisenrhodanid, nicht aber $(NH_4)_2Co(SCN)_4$ zersetzt, welches nun beim Schütteln mit Amylalkohol in diesen übergeht und ihn blau färbt. — Bezüglich des Co-Nachweises mittelst Rhodaniden siehe auch Grassini (L'Orosi **23**, 224), Morell (Fr. **16**, 251), Wolff (Fr. **18**, 38) und insbesondere

Ditz (Ch. Z. **25,** 109). — Mikrochemischer Nachweis des Co als $NH_4CoPO_4 + 6H_2O$, O. Richter (Tschermak's Mitth. **20,** 99).

Physiologisches Verhalten. Kobalt enthaltende Abwässer sind äusserst pflanzenschädlich. Schon 1—2 mg Co in je 1 L. H_2O stören oder vernichten das Pflanzenwachsthum (Haselhoff, Landw. J. **24,** 959).

Kobalt und Wasserstoff.

Aus $CoBr_2$ durch Glühen in H bei 500° erhaltener Co-Schwamm occludirt keine merkliche Menge H (Richards und Baxter, Z. anorg. Ch. **21,** 255; Baxter, Am. **22,** 351; vergl. Neumann und Streintz, M. **12,** 642 und Hempel und Thiele, Z. anorg. Ch. **11,** 93, auch S. 105). Hingegen enthielt aus Oxyd durch H bei 400—500° gewonnenes Co 19—22 Vol. H. War das CoO aus bei Gegenwart von viel NaCl gefälltem $Co(OH)_2$ gewonnen worden, so resultirte durch gleiche Behandlung mit H daraus Co mit 48 Vol. H, welches sich an der Luft im Gegensatze zu dem aus $CoBr_2$ dargestellten Metalle freiwillig oxydirte. Die Menge des vom Co eingeschlossenen H wächst, wenn das Metall bei gew. T. lange mit H in Berührung bleibt (Baxter, Am. **22,** 251).

Kobalt und Sauerstoff.

Kobaltooxyd CoO hinterbleibt beim Glühen des oktaëdrischen $CoSO_4$ (S. 813) in gleicher Form mit dem hohen SG. 6,70 (M. Lachaud und Ch. Lepierre, Bl. [3] **7,** 600).

Kobaltohydroxyd. Frisch gefälltes und ausgewaschenes $Co(OH)_2$ röthet im Verlaufe von 2 Tagen wässeriges Ammoniak, ist daher darin nicht unlösl. (Remmler, Z. anorg. Ch. **2,** 220). — Löst sich in heisser sehr konz. Alkalilauge zu einer tiefblauen Flüss., in welcher Clemens Winkler (J. pr. **91,** 213, 251, 351), Schwarzenberg (A. **97,** 212), Pebal (A. **100,** 262) kobaltsaures Alkali annahmen. Nach E. Donath (M. **14,** 93) ist jedoch darin das Co als Oxydul vorhanden, da die Lsg., in KJ-haltige HCl getropft, keine Ausscheidung von J bewirkt. Die Lsgn. von CoO in Alkalilaugen oxydiren sich an der Luft unter Ausscheidung schwarzer Blättchen von vermuthlichem Co_2O_3. — $Co(OH)_2$ löst sich in Kalilauge von 30% aufwärts theilweise zu einer intensiv blauen Flüss. (Reichel, M. **14,** 93). Man sieht dies am besten, wenn man ein, wenn auch in H_2O unlösl. Kobaltosalz in die kochende Lauge einträgt. Kann — besser als die Boraxperle — zum Nachweis des Co verwendet werden (Donath). Durch Oxydation mittelst Luft oder eines anderen Oxydationsmittels wird ein braunschwarzer Niederschlag, $Co_3O_4 + xH_2O$ bis $C_2O_3 + xH_2O$, abgeschieden. Durch Seignettesalz wird die blaue Lsg. farblos oder röthlich, durch KCN gelb und nach letzterem Zusatze an der Grenzfläche gegen Luft rasch braun. Nach Hinzufügen von Glycerin scheidet sie auch beim Kochen keinen Niederschlag aus, ihr tiefes Blau geht aber durch Oxydation in Grün über. Durch das angeführte Verhalten ist die blaue Lsg. leicht von einer

alkalischen Cu-Lsg. zu unterscheiden. Die Lsg. des Co in Kalilauge dürfte eine nicht dissociirte Co-Verbindung, bei Gegenwart von Seignettesalz ein komplexes Co-Ion enthalten (Donath, Fr. **40,** 137).

Kobaltokobaltioxyd. W. Stahl (Berg- u. Hüttenm. Z. **52,** 1) stellt aus armen Co-Erzen ein Produkt von ca. 92 % Co_3O_4 her durch nachstehende Reihe von Operationen: abwechselnd oxydirendes und reduzirendes Rösten (letzteres unter Zusatz von Sägespähnen) in einem Fortschauflungsofen bis zur Entfernung des As, Durchrühren mit 10 % Zn- und Ni-freiem Eisenkies und 15 % NaCl im Chlorirungsofen bis zur Vollendung der Reaktionen: $4FeS_2 + 11O_2 = 2Fe_2O_3 + 8SO_2$ und $Co_3O_4 + 6NaCl + 3SO_2 + O_2 = 3CoCl_2 + 3Na_2SO_4$, Auslaugen mit schwach saurem H_2O, Fällung von Cu aus der fast eisenfreien Lauge durch H_2S, Neutralisiren mit Na_2CO_3, Fällung des CoS neben wenig Mn durch Na_2S, Reinigung des CoS durch SO_2 + Essigsäure, Rösten des CoS im Muffelofen, Behandlung mit Na_2CO_3 behufs Zersetzung von etwa entstandenem $CoSO_4$, Filtr., Trocknen, Glühen.

Ein grünes Hydroxyd, $\mathbf{Co_3O_4 . 6H_2O}$ = $Co_2O_3 . Co(OH)_2 . 5H_2O$, entsteht nach W. N. Hartley (Proc. Ch. Soc. **15,** 202) durch Fällung einer ausgekochten Lsg. von $CoCl_2$ mit einer ebenso behandelten von $Ba(OH)_2$ im Vakuum und Aufkochen im Vakuum. Wird hierbei $Ba(OH)_2$ im Ueberschusse zugesetzt, so entsteht das gelbe Hydroxyd $Co_8O_9 . 11H_2O = Co_2O_3 . 6Co(OH)_2 . 5H_2O$. Durch Einwirkung von Essigsäure wird aus beiden Verbindungen Co_3O_4 abgeschieden.

Kobaltihydroxyd und sauerstoffreichere Hydroxyde. Co_2O_3 bildet mit 65,8 % den Hauptbestandtheil des **Transvaalit** (Mac Ghic und Clark, J. S. J. **9,** 587; Ch. C. **1890,** II, 265).

Nach Herrenschmidt (M. sc. 6. Mai 1892; Berg- u. Hüttenm. Z. **51,** 464) wird in den chemischen Fabriken zu Maletra ein tasmanisches Co-Erz, wesentlich Asbolan, mit 3 % CoO, 1,25 % Ni, 18 % MnO, 30 % Fe_2O_3, 5 % Al_2O_3, 1 % CaO, 8 % SiO_2, 32,8 % Glühverlust wie folgt verarbeitet: Behandlung mit $FeSO_4$, wodurch Co, Ni, Mn in Lsg. geht und Eisenhydroxyd ausfällt; Fällung mit Na_2S aus Sodarückständen, Behandlung des erhaltenen Gemenges von CoS, NiS und MnS mit $FeCl_3$, wodurch MnS gelöst wird; Umwandlung der rückbleibenden Sulfide in Sulfate durch vorsichtiges Rösten, der Sulfate in Chloride durch $CaCl_2$, Fällung der Hydroxydule durch $Ca(OH)_2$ aus der Hälfte der Chloride, Ueberführung der Hydroxydule in Hydroxyde durch Cl und H_2O, Zusatz der erhaltenen Hydroxyde zur rückbehaltenen Lsg. der Chloride, wobei das Nickeloxyd das Co aus der Lsg. verdrängt; Behandlung der noch Ni-haltigen Hydroxyde mit neuen Mengen der Chloride, bis alles Ni als $NiCl_2$ gelöst ist. So erhält man einerseits reines hydratisches Co_2O_3, andererseits reines $NiCl_2$, welche in der üblichen Weise weiter verarbeitet werden.

Hydratisches Co_2O_3, zum Theile mit 1½—1⅔ Mol. H_2O, entsteht durch Fällung von Kobaltosalzen mit Alkalipersulfat, durch Cl in alkalischer Lsg., elektrolytisches Cl, elektrolytisches NaOCl und durch Elektrolyse von Co-Lsgn. an der Anode. J in alkalischer Lsg. liefert um so O-reicheres Oxyd, in je grösserer Menge es zugesetzt wird. Bei Anwendung von 20 Thln. J auf 1 Thl. Co wird CoO_2 erhalten. Doch muss erst das J und dann das Alkali zugesetzt werden. Bei umge-

kehrter Folge entsteht Co_2O_3. Das CoO_2 zersetzt sich beim Waschen und enthält dann auf 1 AG. Co 1,8 AG. O. Das durch NaOCl gefällte Oxyd ist ungefähr nach $Co_{12}O_{19}$ zusammengesetzt. Diese Kobaltoxyde lösen sich leicht bereits in kalter HCl zu blauen Flüss., welche in der Wärme roth werden, schwieriger und unter Entwickelung von O in HNO_3 und H_2SO_4 (E. Hüttner, Z. anorg. Ch. **27,** 81). — Nach Th. Moore (Ch. N. **82,** 73) wird nicht bloss Co, sondern auch Ni in alkalischer Lsg. oxydirt, ersteres zu Co_3O_5 oder $Co_{10}O_{16}$ oder Co_2O_3, letzteres zu Ni_2O_3. Durch die Gegenwart von ZnO wird die Bildung des Ni_2O_3 verhindert oder doch so verzögert, dass ein ziemlich reines Kobaltoxyd erhalten wird, welches durch Behandlung mit H_2O_2 sicher in Co_2O_3 übergeführt werden kann. — Th. Bayley (Ch. N. **82,** 179) schliesst aus dem Verlaufe der Oxydation von $FeSO_4$ in schwefelsaurer Lsg. mittelst durch Cl gefällten Kobaltperoxyds, dass dieses nach Co_3O_5 zusammengesetzt sei. — Bei der Einwirkung von ClOH auf $CoCl_2$ wächst die Menge des entstehenden Co_2O_3 weniger mit der Menge der Säure als mit der des $CoCl_2$. Bei relativ grosser Menge von ClOH entsteht erst dann mehr Co_2O_3, wenn $CoCl_2 : ClOH = 2 : 3$ (Euthyme und Klimenko, B. **29,** 478).

Kobaltige Säure H_2CoO_3 soll nach Mac Connell und Hanes (Soc. **71,** 584; Proc. Ch. Soc. **1896/7,** Nr. 176, 62) neben ihrem Co-Salze, $CoCoO_3$, durch Einwirkung von H_2O_2 auf $Co(OH)_2$ entstehen. Bei dieser Reaktion wird das $Co(OH)_2$ allmählich olivengrün und die Reaktion der Flüss. sauer. Nach raschem Filtr. durch Glaswolle entwickelt das Filtr. mit Alkalibikarbonat CO_2 und wird grün. Der olivengrüne Filtrationsrückstand enthält etwas mehr O, als der Formel $CoCoO_3$ entspricht. Löst man ihn in verd. Essigsäure und fügt Alkalibikarbonat zu, so tritt Grünfärbung ein, was bei analoger Behandlung von Kobaltihydroxyd nicht wahrzunehmen ist. In den grünen Filtraten von der Einwirkung von $KHCO_3$ und H_2O_2 auf $Co(OH)_2$ ist etwas mehr K im Verhältnisse zu Co enthalten, als der Formel K_2CoO_3 entspricht. Die grüne Lsg. wird durch H_2SO_4 und durch H_2SO_3 entfärbt, aber auf Zusatz von $KHCO_3$ wieder grün. Daher wird die kobaltige Säure durch H_2SO_3 nicht reduzirt. Durch H_2SO_4 soll ein Kobaltoxysulfat $CoO_2 . SO_3$ entstehen. — Da die grüne Lsg. auch bei Einwirkung von H_2O_2 auf $Co(OH)_2$ in Gegenwart von Natriumacetat auftritt, so vermag anscheinend die kobaltige Säure Essigsäure zu verdrängen. In Gegenwart von KOH bildet H_2O_2 aus $Co(OH)_2$ bloss $Co(OH)_3$.

Kobaltiite. Co_2O_3 geht beim Erh. mit basischen Oxyden im elektrischen Ofen in Kobaltite $\overset{II}{M}O . CoO_2$ oder $\overset{II}{M}CoO_3$ über, deren Beständigkeit zwischen der der auf gleiche Weise entstandenen Manganite und Nickelite liegt (Dufau, A. ch. [7] **12,** 257).

Kobaltsäure H_2CoO_4 (?). Durch Zusatz von überschüssigem $NaHCO_3$ oder $KHCO_3$ und H_2O_2 zur Lsg. eines Co-Salzes entsteht eine grüne Fällung (oder Färbung). Das Maximum der Färbung wird durch Zusatz von $2 H_2O_2$ für 1 At. Co hervorgerufen. Daraus wurde vorerst auf die Bildung einer Kobaltsäure H_2CoO_4 (?) oder eines kobaltsauren Salzes geschlossen: $CoCO_3 + 2 H_2O_2 = H_2CoO_4 + CO_2 + H_2O$ (Durrant, Ch. N. **73,** 228). Dieselbe grüne Fällung (oder Lsg.) entsteht, wenn bei Gegen-

wart von Alkalikarbonat andere Oxydationsmittel angewendet werden: Cl, Br, Ozon, elektrolytisch entstehender O. Durch Essigsäure wird eine mehr blaue Lsg. erhalten, durch darauffolgenden Zusatz von H_2O_2 Reduktion bewirkt. Zur Bildung der grünen Verbindung ist freie Kohlensäure nöthig. Nach ihrem Verhalten gegen titrirte Lsgn. von NaOCl, H_2O_2 oder Na_2SO_3 enthält sie das Co in der dreiwerthigen Form. Sie dürfte daher ein Kobaltikarbonat sein (Durrant, Ch. N. **75,** 43).

Nach A. Job (C. r. **127,** 100) verläuft die Durrant'sche Reaktion nach: $2Co(HCO_3)_2 + H_2O_2 = Co(OH)_4 . (CO_3H)_2 + 2CO_2$ (?). Er weist dies durch Titration mit seinem „Ferroreduktor", einer Lsg. von $FeSO_4 . (NH_4)_2SO_4$ in überschüssigem $Na_4P_2O_7$, nach, durch welchen die grüne Verbindung reduzirt wird.

Die aus Lsgn. von Co-Salzen durch Zusatz von Br und $KHCO_3$ entstehende grüne Verbindung (ein Salz der Kobaltsäure?) kann durch Alk. und Ae. gefällt werden, ist jedoch infolge ihrer Zersetzlichkeit nicht isolirbar. Durch H_2S oder NH_3 wird die grüne Lsg. unter Braunfärbung und Fällung reduzirt. Kobaltkarbonat liefert mit Br und Natriumacetatlsg. eine dunkelbraune Flüss. (N. Ch. Nâg, Z. anorg. Ch. **13,** 16).

Kobalt und Chlor.

Kobaltochlorid. Technische Darstellung. Behufs Gewinnung eisenfreier Lsg. von $CoCl_2$ aus Co-Erzen zur Darstellung des Metalls werden dieselben durch Rösten von S und As befreit, wenn es oxydische Erze sind, durch Glühen entwässert, mit $FeCl_2$, welches hierbei in Oxyd übergeht, geglüht und mit H_2O extrahirt (Natusch, P. **11,** 529; Schöneis, Ch. Z. **14,** 1475).

Wasserfreies Salz. MG. ebullioskopisch in Piperidin 145,17, in Pyridin 126,79 gefunden, ber. 129,34 für $CoCl_2$ (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 18, 23). Hingegen ergaben Gefrierpunktsbestimmungen für $CoCl_2$, in Urethan gelöst, einen der Molekularformel Co_2Cl_4 entsprechenden Werth des MG. (N. Castoro, G. **28,** II, 317). — $CoCl_2$ löst sich in Piperidin reichlich zu einer blauen Flüss., welche bei längerem Stehen grünlich wird und zu einer amorphen grünen Masse eintrocknet. Ein bestimmtes Additionsprodukt konnte nicht isolirt werden (Werner und Ferchland, Z. anorg. Ch. **15,** 13).

Hydrate. $CoCl_2$ bildet ein blassviolettes Mono-, ein violettrothes Di- und zwei Tetrahydrate. Letztere, α und β, nur in isomorphen Mischungen bekannt und wahrscheinlich violett bezw. violettroth. Ausserdem noch das rothe Hexahydrat. Dieses wie die Tetrahydrate können sich aus derselben violetten Lsg. mit etwa 1 Co auf 5 Mn ausscheiden. Ganz analoge Hydrate bildet nach Bakhuis-Roozeboom $CaCl_2$ (Stortenbeker, O. **16,** 250).

M. Wrewsky (Journ. russ. phys.-ch. Ges. **31,** 164) schliesst aus seiner Untersuchung über die Wärmekapazität von $CoCl_2$-Lsgn. im Zusammenhange mit ihren Färbungserscheinungen auf die Richtigkeit der Hydrattheorie von Berthelot, ohne jedoch die Aenderung des Hydratationszustandes als die alleinige Ursache der beobachteten Wärmekapazitätsverminderung beim Uebergang der blauen in die rothe Lsg.

durch T.-Erniedrigung der wässerig-alkoholischen Flüss. oder durch Zusatz von H_2O anzunehmen.

$CoCl_2 . 3CuO . 4H_2O$ entsteht rasch durch Erh. von $Cu_4O_3(OH)_2$ mit einer konz. Lsg. von $CoCl_2$; grün krystallinisch; ein gleich zusammengesetztes amorphes Salz wird unter derselben Bedingungen durch $Cu(OH)_2$ und ein graues krystallin. Produkt durch CuO gebildet (Mailhe, C. r. **133,** 226).

Lsgn. mit bis 5 Mol. $MnCl_2$ auf 1 Mol. $CoCl_2$ liefern rothe Mischkryst. von $CoCl_2 + 6H_2O$ mit $MnCl_2 + 6H_2O$, welche isomorph mit dem reinen $CoCl_2 + 6H_2O$ sind und bis 50,4 Mol.-% $MnCl_2$ enthalten. Lsgn. mit mehr als 2 Mn auf 1 Co geben violette Mischkryst. von $MnCl_2 + 4H_2O$ mit bis 26,5 Mol.-% $CoCl_2 + 4H_2O$, isomorph mit dem stabilen $MnCl_2 + 4H_2O$. Es wurden auch isomorphe Mischungen des $CoCl_2$ mit dem labilen $MnCl_2 + 4H_2O$ beobachtet (Stortenbeker, O. **16,** 250; siehe auch S. 810).

Kobalt und Brom.

Kobaltobromid $CoBr_2$, durch Erh. von Co in trockenem Br-Dampf und Sublimation des Produktes in einem Gemenge von HBr und N erhalten, bildet glänzende, grüne, sehr hygroskopische tafelförmige Kryst. mit $SG._4^{15}$ 4,909 (Th. H. W. Richards und G. P. Baxter, Proc. Am. Ac. Arts and Sciences **33,** 7; Ch. N. **77,** 20, 30).

MG. ebullioskopisch in Pyridin gef. 211,23, ber. 218,12 für $CoBr_2$ (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 24).

Kobalt und Jod.

$CoJ_2 + 9H_2O$ erhielt Bolschakoff (Journ. russ. phys.-ch. Ges. **30,** 386) durch Abkühlen der Mutterlauge von $CoJ_2 + 6H_2O$ mittelst einer Kältemischung in Form dünner, rhombischer, hellrother Täfelchen. Es ist sehr hygroskopisch und geht bei $+ 6,4^0$ in $CoJ_2 + 6H_2O$ über. Letzteres zerfällt bei $+ 27^0$. Bolschakoff beschreibt neben den erwähnten Verbindungen auch **$CoJ_2 + 2H_2O$** und **$CoJ_2 + 4H_2O$**.

Kobaltojodat tritt nach A. Meusser (B. **34,** 2432) ausser wasserfrei bloss als Di- und Tetrahydrat auf, während Ditte Salze mit 2, 3, 4, 5 Mol. H_2O beschreibt (A. ch. [6] **21,** 145).

$Co(JO_3)_2$ a) durch Vermischen der Lsgn. des $Co(NO_3)_2$ und Alkalijodats mit HNO_3 und Erh. auf 80—90^0 (Ditte l. c.); b) durch 2—3stündiges Erh. von $Co(NO_3)_2$ und Alkalijodat im Einschlussrohre auf 120^0; c) durch Zusammenbringen von höchst konz. Lsgn. von $Co(NO_3)_2$ und HJO_3 bei gew. T.; d) aus den Hydraten durch längeres Erh. auf 165^0; e) aus den unzerriebenen Kryst. des Tetrahydrats durch Erh. mit HNO_3 von 40% (Meusser). Sehr feine blaue Nadeln (Ditte), blauviolette mikrosk. Nädelchen, beim Erh. dunkelblau und dann beim Erkalten wieder heller werdend (Meusser); gibt unter 200^0 J und O ab; löst sich in H_2O schwer und zwar im hydratischen Zustande (Meusser).

$Co(JO_3)_2 + 2H_2O$, aus dem kryst. Tetrahydrat durch mehrwöchentliches Stehen, durch tagelanges Digeriren mit H_2O bei 30°, weit rascher bei 70° oder durch Kryst. aus einer Lsg. äquimolekularer Mengen von $Co(NO_3)_2$ und Alkalijodat bei 30°. Mattlilafarbige Kryst. (Meusser).

$Co(JO_3)_2 + 4H_2O$ kryst. bei 0—20° a) aus einer Lsg. von $CoCO_3$ in wässeriger HJO_3; b) aus einer Lsg. mit 5% HJO_3 und der äquivalenten Menge $(Co(NO_3)_2$; c) aus der gemischten Lsg. von $Co(NO_3)_2$ und $NaJO_3$ (Meusser). Siehe dort auch die Löslichkeit.

Kobalt und Fluor.

$CoFl_2$, erhalten durch Zusammenschmelzen von $CoCl_2$ mit überschüssigem NH_4Fl, Auslaugen der langsam erkalteten Masse mit siedendem Alk., Erh. des zurückbleibenden amorphen Ammoniumkobaltofluorids $CoFl_2 . 2NH_4Fl$ in einem Strome inerten Gases bis zur Vertreibung des NH_4Fl, ist amorph, wird jedoch durch Erh. in HFl-Gas krystallinisch; rosenrothe Prismen, wlösl. in H_2O, SG. 4,43; verflüchtigt sich nur schwer im HFl-Strome und schmilzt darin zu einer rubinrothen Masse; wird von Mineralsäuren in der Kälte langsam, in der Hitze rascher zersetzt (Poulenc, C. r. **114**, 1426).

$CoFl_2 . 2KFl$ entsteht durch 12 Min. langes Schmelzen von $CoFl_2$ und $KHFl_2$ und Extrahiren des KCl mit Alk., in welchem die Verbindung wlösl. SG. 3,22 (Poulenc, J. de pharm. ch. [5] **26**, 200).

Kobalt und Schwefel.

Kobaltosulfid. Nach W. Herz (Z. anorg. Ch. **27**, 390) ist CoS, aus Kobaltosalzen durch $(NH_4)_2S$ gefällt und bei Luftabschluss durch Dekantation gewaschen, 12 Stunden nach seiner Fällung in HCl vom SG. 1,12 unter Entwickelung von H_2S lösl., wird jedoch weniger lösl. und entwickelt weniger H_2S, wenn es abgesaugt und saugtrocken geprüft wird. Er nimmt an, dass eine primäre leichter angreifbare Form des CoS sich mit der Zeit in eine widerstandsfähigere umwandle. Feuchtes CoS oxydirt sich an der Luft im Verlaufe von 14 Tagen theilweise zu $CoSO_4$. — Verhalten des CoS im elektrischen Ofen, Mourlot (C. r. **124**, 768).

Eine Co-Salzlsg., welche so viel Weinsäure enthält, als zur Verhinderung der Hydroxydfällung nöthig, nebst einem Ueberschusse von Na_2CO_3 lässt durch H_2S alles Co fallen, während unter gleichen Verhältnissen Ni-Lsgn. eine schwarze ohne Rückstand filtrirende Flüss. liefern. Kann zum qualitativen Nachweise selbst sehr kleiner Mengen von Ni neben viel Co verwerthet werden (A. Villier, C. r. **119**, 1263; **120**, 46; von de Koninck bereits in „Traité de Chimie analytique minéral. qualit. et quantitative", Lüttich 1894, **1**, 423, 430, 435, 453 angegeben; siehe C. r. **120**, 735). Vergl. auch O. F. Tower (J. Am. Ch. Soc. **22**, 501).

Schwefelreichere Kobaltsulfide. Sychnodymit $(Co, Cu, Fe, Ni)_4S_5$ von der Grube Kohlenbach bei Eisersfeld unweit Siegen, Laspeyres (Z. Kryst. **19**, 8).

Nach Chesneau (C. r. **123**, 1068) bilden Lsgn. von Alkalipolysulfiden, welche in der Kälte mit S ges. sind, mit Co-Salzen ein schwarzes Kobaltpersulfid, Co_2S_7. Unlösl. in Alkalimonosulfid, lösl. in mit S ges. Alkalipolysulfid.

Kobaltisulfitammoniak. $Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2 + 3H_2O$. Man löst Kobaltoacetat in NH_3 von 7%, lässt 48 Stunden in offener Schale stehen, sättigt die tief violettrothe Flüss. unter Wasserkühlung mit überschüssiger SO_2, wäscht das ausgeschiedene Produkt zweimal mit wässeriger H_2SO_4 und trocknet nach Absaugen auf Thon über H_2SO_4. Braungelber meist amorpher feinpulveriger Niederschlag (K. A. Hofmann und S. Reinsch, Z. anorg. Ch. **16**, 381).

$Co_2(SO_3)_3(NH_3)_5 + 7H_2O$ bleibt als zähe gelbe amorphe Masse ungelöst, wenn man die vorhergehende Verbindung behufs Darstellung von $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]NH_4$ mit 7%igem NH_3 auskocht. Liefert, mit wässeriger H_2SO_3 digerirt und dann wieder mit NH_3-Wasser gekocht, abermals letztangeführtes Tetramminsalz (Hofmann und Reinsch ibid. 384).

Kobaltosulfat $CoSO_4$ erhielten M. Lachaud und Ch. Lepierre (Bl. [3] **7**, 600) oktaëdrisch und in lanzettförmigen Kryst. analog den isomorphen Formen des $NiSO_4$.

Krystallform des $CoSO_4 + (5—7)H_2O$ (Wyrouboff, Ch. C. **1890**, I, 375).

Durch elektrolytische Oxydation von $CoSO_4$ bei Gegenwart der entsprechenden Alkalisulfate erhielten J. L. Howe und E. A. O. Neal (Journ. Am. Ch. Soc. **20**, 759) leichter als die K- und NH_4-Alaune:

Rubidiumkobaltialaun $Rb_2Co_2(SO_4)_4 + 24H_2O$ und

Cäsiumkobaltialaun $Cs_2Co_2(SO_4)_4 + 24H_2O$, kleine tiefblaue Oktaëder, zuweilen mit Würfelflächen. Sie sind an trockener Luft beständig, zersetzen sich an feuchter unter Abscheidung von $CoSO_4$, entwickeln mit H_2O O und lösen sich in HCl und H_2SO_4 mit blauer Farbe.

$2(NH_4)_2SO_4 . 3CoSO_4$ entsteht durch Schmelzen von $CoSO_4$, $CoCO_3$ oder CoO mit etwa dem 6fachen Gewichte $NH_4 . HSO_4$, Abgiessen der klaren Schmelze vom entstandenen kryst. Niederschlage und rasches Auswaschen des letzteren mit wenig H_2O, sodann mit Alk. (Lachaud und Lepierre, Bl. [3] **7**, 600). Das Salz tritt oktaëdrisch und prismatisch auf und enthält in letzterem Falle 0,6% überschüssige Schwefelsäure (Dieselben, C. r. **115**, 115).

Kobalt und Selen.

Fonzes-Diacon (C. r. **131**, 704) erhielt: graues amorphes **Kobaltoselenid** CoSe beim Ueberleiten von Se-Dampf über Co-Streifen, Co_2Se_3 durch H_2Se aus $CoCl_2$ bei Rothglut, Co_3Se_4 — grauviolette Oktaëder, $SG.^{15}$ 6,54, isomer mit Linneit — durch H_2Se in Gegenwart von HCl und N aus $CoCl_2$ bei Dunkelrothglut, $CoSe_2$ aus $CoCl_2$ durch H_2Se unterhalb Rothglut, Co_2Se — silberweisse glänzende Masse — aus allen vorhergehenden Seleniden durch H bei Weissglut. Co_2Se gibt bei längerem Weissglühen in H langsam Se ab. Die Kobalt-

selenide bilden, in O erh., SeO_2 und Kobaltoxyd, werden sehr langsam von HCl angegriffen, von Bromwasser leicht gelöst.

Basisches Kobaltoseleniat $Co_4(SeO_4)_3(OH)_2$ oder

$$HO . Co . O . SeO_2 . Co . O . SeO_2 . O . Co . O . SeO_2 . O . Co . OH,$$

durch 12stündiges Erh. einer 10%igen neutralen Lsg. von $CoSeO_4$ auf 240—250° gewonnen. Rothe Kryst., unlösl. in H_2O, llösl. in Säuren (Bogdan, Pharm. Post **28**, 77).

Kobalt und Stickstoff.

Kobaltinitrite vom Typus $\mathbf{Co(NO_2)_6\overset{I}{M}_3}$. Sie liefern, wie schon Gibbs gefunden, in wässeriger Lsg. mit einer Lsg. von Tl_2SO_4 einen scharlachrothen Niederschlag (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 146).

Kaliumkobaltinitrit $Co(NO_2)_6K_3$ wurde von A. Rosenheim und J. Koppel (Z. anorg. Ch. **17**, 42) nach einem neuen Verfahren von reiner, tiefgelber Farbe erhalten. Reines $CoCO_3$ wurde in möglichst wenig H_2O suspendirt, die berechnete Menge K_2CO_3, KNO_2 oder KOH zugefügt und in die Suspension nach Sörensen (Z. anorg. Ch. **7**, 33) aus As_2O_3 und HNO_3 dargestelltes N_2O_3 eingeleitet, bis das $CoCO_3$ vollständig verschwunden war. Das Salz gibt beim Kochen mit H_2O N_2O_3 ab und löst sich dabei bis auf ein tiefgrünes nicht einheitliches Produkt mit hellrother Farbe. Die rothe Lsg. hinterlässt beim Verdunsten über H_2SO_4 eine rothe und eine gelbbraune krystallin. Substanz, welche nicht getrennt werden konnten.

Natriumkobaltinitrit $Co(NO_2)_6Na_3 + 2^3/_4 H_2O$ konnte analog dem soeben erwähnten Verfahren nicht rein erhalten werden, wohl aber aus dem von C. A. F. Kalbaum in den Handel gebrachten, indem dasselbe in möglichst wenig H_2O gelöst, von dem ungelöst bleibenden darin in beträchtlicher Menge vorhandenen $Co(NO_2)_6K_3$ abfiltr. und durch Alk. aus dem Filtr. gefällt wurde. Sehr leicht mit intensiv gelbbrauner Farbe in H_2O lösl. Gibt schon mit wenig K-Salzlsg. einen gelben Niederschlag von $Co(NO_2)_6K_3$, daher empfindliches Reagens auf K. Aehnliche Fällungen entstehen durch NH_4-, Ba-, Pb-Salze. Hingegen liefert $AgNO_3$ reines $AgNO_2$. Sadtler's Natriumkobaltinitrit war nicht einheitlich (A. Rosenheim und J. Koppel, Z. anorg. Ch. **17**, 43).

Ammoniumkobaltinitrit $Co(NO_2)_6(NH_4)_3 + {}^3/_4 H_2O$ a) aus dem Na-Salze durch Fällung mit NH_4Cl, hellgelbes mikrokryst. Pulver — sechsseitige Rosetten; hält hartnäckig Na zurück; b) nach derselben Methode wie das K-Salz, zartes gelbbraunes Pulver, reiner wie nach a. Im trockenen Zustande sehr beständig, in kaltem H_2O etwas mit gelber Farbe lösl.; bei gelindem Erw. mit H_2O Zersetzung (A. Rosenheim und J. Koppel l. c. 45).

Baryumkobaltinitrit $Co_2(NO_2)_{12}Ba_3 + 14 H_2O$, analog dem NH_4-Salze nach beiden Verfahren dargestellt, besser nach b, unter Anwendung von $Ba(NO_2)_2$. Hierbei bildet sich eine tiefbraune Lsg., welche, bevor das $CoCO_3$ vollständig gelöst ist, abfiltr. und weiter mit N_2O_3 behandelt

wird. Das sich nun rasch abscheidende Salz wird mit H_2O gewaschen und bei gew. T. getrocknet. Gelbes bis gelbbraunes mikrokryst. Pulver, welches beim Aufbewahren langsam N_2O_3 ausgibt. In H_2O so gut wie unlösl. (Rosenheim und Koppel l. c. 47).

Kobaltinitrite vom Typus $Co_2(NO_2)_8O\overset{I}{M}_4$ („rothe Kobaltinitrite"). Während die Zusammensetzung der Verbindungen des Typus $Co(NO_2)_6M_3$ nach der Werner'schen Koordinationstheorie erklärt werden kann, ist dies bei den nun vorliegenden Kobaltinitriten nicht der Fall. Atomistisch könnte sie etwa durch

$$\left(\overset{I}{M}-O-N{<}^{O}_{O}{>}N-O\right)_2=Co-O-Co=\left(O-N{<}^{O}_{O}{>}N-O-\overset{I}{M}\right)_2$$

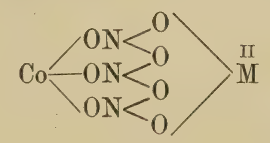
ausgedrückt werden (A. Rosenheim und J. Koppel, Z. anorg. Ch. **17**, 49 ff.).

Rothes Natriumkobaltinitrit $Co_2N_8O_{17}Na_4$ oder $Co_2(NO_2)_8ONa_4$ wurde in nicht reinem Zustande durch Verdunsten der aus $CoCO_3$ und $NaNO_2$ durch N_2O_3 gewonnenen rothbraunen Lsg. bei gew. T. als rothbraunes Pulver gewonnen (Rosenheim und Koppel).

Rothes Baryumkobaltinitrit $Co_2N_8O_{17}Ba_2 + xH_2O$ oder
$Co_2(NO_2)_8OBa_2 + xH_2O$.
Die bei der Darstellung des gelben Baryumkobaltinitrits erwähnte aus $CoCO_3$, $Ba(NO_2)_2$, H_2O und N_2O_3 resultirende tiefrothe, fast schwarze Lsg. wird bei gew. T. verdunstet und das sich hierbei ausscheidende gelbe Salz wiederholt abfiltr. Nach Eintritt der syrupösen Konsistenz scheidet sich das Salz in tiefdunkelrothen Kryst. oder rothbraunen Krusten aus. Nicht ganz rein erhalten. Umkryst. aus H_2O wegen Zersetzlichkeit ausgeschlossen (Rosenheim und Koppel).

Rothes Strontiumkobaltinitrit $Co_2N_8O_{17}Sr_2 + xH_2O$ oder
$Co_2(NO_2)_8Sr_2 + xH_2O$
wurde analog dem Ba-Salz gewonnen. Hier schadet weiteres Einleiten von N_2O_3 über den Punkt der vollständigen Lsg. weniger. Dem Ba-Salze ähnlich, jedoch leichter oxydabel (Rosenheim und Koppel).

Kobaltinitrite vom Typus $Co(NO_2)_3O\overset{II}{M}$, worin $\overset{II}{M} = Zn$, Ag_2 oder $\overset{II}{Co}$, haben Rosenheim und Koppel in nicht immer reinem Zustande dargestellt, wie unten bei den einzelnen Salzen angegeben. Auch diese Verbindungen fügen sich nicht der Werner'schen Koordinationstheorie. Sie können atomistisch etwa als



formulirt werden.

Zinkkobaltinitrit $Co(NO_2)_3OZn + xH_2O$ wird ganz rein erhalten durch Behandlung einer Suspension von $CoCO_3$ und ZnO in viel H_2O

mit N_2O_3 in der Kälte und Verdunsten der entstandenen rothbraunen Lsg. bei gew. T. bis zum Syrup, weniger rein durch Verdunsten der Lsg. des rothen Natriumkobaltnitrits nach Zusatz von $ZnCl_2$. Tiefrothe, fast schwarze anscheinend monokline Kryst., sehr scharf ausgebildet, oft 5 mm gross. K- oder Ammoniumsalze bewirken in einer Lsg. der Verbindung Ausscheidung des Fischer'schen Kaliumkobaltinitrits, bezw. des analogen NH_4-Nitrits. Durch $AgNO_3$ entsteht

Silberkobaltinitrit $Co(NO_2)_3OAg_2 + 1\frac{1}{2}H_2O$ als graubrauner krystallin. Niederschlag. Löst sich in kochendem H_2O, jedoch unter Zersetzung. Denn beim Erkalten scheidet sich $AgNO_2$ aus.

Ein analoges **Bleikobaltinitrit** ist durch Umsetzung des Zn-Salzes mit Bleiacetat nicht erhältlich.

Kobaltokobaltinitrit $\overset{III}{Co}(NO_2)_3O\overset{II}{Co}$ (?) entsteht — mitunter sichtbar verunreinigt mit $Co(NO_3)_2$ und auch abgesehen davon nicht rein — durch Einleiten von N_2O_3 in eine wässerige Suspension von $CoCO_3$ und Verdunsten der entstandenen braunen Lsg. bei gew. T. in fast schwarzen Kryställchen.

Kobaltonitrat. Kryohydratischer Punkt — 29°. Von da bis — 22° erstreckt sich die Löslichkeitskurve des Hydrates $Co(NO_3)_2 + 9H_2O$, von — 22° bis + 56° die des Salzes $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$, von + 56° bis 91° die des Trihydrates. Bei 18° enthält die Lsg. 49,73 % $Co(NO_3)_2$.

Löslichkeit des Kobaltonitrats.

Hydrat	t	Prozente der Lsg. an $Co(NO_3)_2$	Mol. H_2O auf 1 Mol. $Co(NO_3)_2$
$Co(NO_3)_2 + 9H_2O$	— 26	39,45	15,62
	— 23,5	40,40	15,02
$Co(NO_3)_2 + 6H_2O$	— 20,5	42,77	13,61
	— 21	41,55	14,32
	— 10	43,69	13,11
	— 4	44,85	12,51
	0	45,66	12,11
	+ 18	49,73	10,30
	+ 41	55,96	8,01
	+ 56	62,88	6,00 S.
$Co(NO_3)_2 + 3H_2O$	+ 55	61,74	6,31
	+ 62	62,88	6,01
	+ 70	64,89	5,51
	+ 84	68,84	4,61
	+ 91	71,21	3,00 S.

(R. Funk, B. **32**, 102).

Werthe der Gefrierpunktskurve:

Temperatur	— 14°	— 18°	— 22°
Prozente der Lsg. an $Co(NO_3)_2$	29,49	32,85	36,35
Mol. H_2O auf 1 Mol. $Co(NO_3)_2$	24,32	20,80	17,81

(R. Funk l. c.).

$Co(NO_3)_2$ hat sich nach J. Antal (Pharm. Z. f. Russl. **33,** 518) als wirksames Antidot gegen Cyanidvergiftung erwiesen. Beim Menschen injizirt man am besten 20—30 ccm 0,5%iger Lsg. subkutan, um die im Blute zirkulirende HCN zu vernichten, und wendet dann noch einige Trinkgläser derselben Lsg. innerlich an, um die im Magen befindliche HCN unschädlich zu machen. Die behauptete Wirkung wurde durch Versuche an Kaninchen erprobt. Weder $Co(NO_3)_2$ in 1%iger Lsg. noch $K_4Co(CN)_6$ und $K_3Co(CN)_6$, welche bei der Umsetzung des $Co(NO_3)_2$ mit KCN und nachfolgender Oxydation durch O entstehen dürften, haben sich beim Thierversuche als giftig erwiesen. Zudem wird das Co sehr rasch vom thierischen Organismus ausgeschieden.

Kobaltammine oder Kobaltiake.

Konstitution, Isomerie. Der älteren Blomstrand-Jörgensen'schen Theorie, welche ausschliesslich auf der Valenzlehre ruhte, hat 1893 A. Werner eine neue Theorie der Metallammoniakverbindungen im Allgemeinen, der Kobaltiake im Besonderen, entgegengestellt, deren Grundzüge in diesem Werke S. 33—35 angegeben sind. Dort findet sich auch der Zusammenhang dieser Lehre, welche als Koordinationstheorie bezeichnet werden kann, mit den Erscheinungen der elektrolytischen Dissociation und ihre über das Gebiet der Metalliake hinausreichende Bedeutung dargelegt. An dieser Stelle ist über die spezielle Anwendung der Werner'schen Theorie auf die Kobaltammine, den Ausbau derselben nach der stereochemischen Richtung und die Kritik zu berichten, welche sie vor Allem von Seite des berufenen Vertreters der älteren Lehre erfahren hat.

Unter den Hexamminkobaltisalzen (Luteokobaltsalzen) wurden bisher keine isomeren Verbindungen aufgefunden. Die Existenz von isomeren Aquopentamminkobaltisalzen (Roseokobaltsalzen) konnte weder von Jörgensen noch von Werner bestätigt werden (vergl. III, 446 bis 452). Sie ist zum Mindesten noch fraglich[1]). Hingegen kommen bestimmt isomere Acidopentamminkobaltisalze vor. Die Art und Ursache dieser Isomeriefälle ergibt sich aus nachstehenden Formeln:

$[Br . Co . (NH_3)_5]SO_4$ Bromopentamminkobaltisulfat	ist isomer mit	$[SO_4 . Co . (NH_3)_5]Br$ Sulfatopentamminkobaltibromid
$[NO_3 . Co . (NH_3)_4]SO_4$ Nitratopentamminkobaltisulfat	mit	$[SO_4 . Co . (NH_3)_5]NO_3$ Sulfatopentamminkobaltinitrat
$[Br . Co . (NH_3)_5]C_2O_4$ Bromopentamminkobaltioxalat	mit	$[C_2O_4 . Co . (NH_3)_5]Br$ Oxalopentamminkobaltibromid

[1]) Das gelbe Aquopentamminkobaltisulfat von Gibbs vermochten Werner und Mylius (Z. anorg. Ch. **16,** 262 ff.) im Gegensatze zu Vortmann auch bei Verarbeitung von mehr als 1 kg Oxykobaltnitrat nicht zu erhalten.

Derartige Isomere weisen somit bei gleicher Zusammensetzung verschiedene Ionen auf. Zur Erklärung dieser Art von Isomerie reicht die ältere Theorie unzweifelhaft aus.

Bei den Tetramminsalzen finden sich neben Isomeriefällen gleicher Art, z. B. $\left[\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]Cl$ und $\left[Cl_2 \,.\, Co \,.\, (NH_3)_4\right]NO_2$, auch andere, welche Werner (Z. anorg. Ch. 8, 182; **15**, 143) durch räumliche Vorstellungen erklärt. Dahin gehören die Croceo- und Flavosalze und die bekannten zwei Reihen von isomeren Dichlorodiäthylendiaminsalzen, in welchen Werner die Nitritogruppen, bezw. Cl-Atome in Kanten- und Axenstellung an einem die räumliche Vertheilung der 6 Bestandtheile des elektropositiven Radikals um das Co-Atom darstellenden Oktaëder annimmt.

Für Radikale $Co\begin{matrix}(NH_3)_4\\X_2\end{matrix}$ ergeben sich dann zwei Konfigurationen:

NH_3 (oben), NH_3, X, Co, X, NH_3, NH_3 (unten)
1.

und

NH_3 (oben), NH_3, X, Co, NH_3, X, NH_3 (unten)
2.

von welchen 1 der Trans-, 2 der Cisform bei den C-Verbindungen entspricht. Wie bei diesen werden auch bei derartig isomeren Kobaltiaken die unbeständigeren, das sind die Violeosalze, die Cisverbindungen sein. Sie sind es auch darum, weil sich in ihrer Reihe die Karbonatotetramminsalze finden, welche ähnlich wie die Anhydride maleïnoider organischer Säuren intramolekularen Ringschluss aufweisen:

$$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!C_2\!<\!\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}\!>\!O$$

Maleïnsäureanhydrid

O——CO, O, NH_3, NH_3, NH_3, NH_3

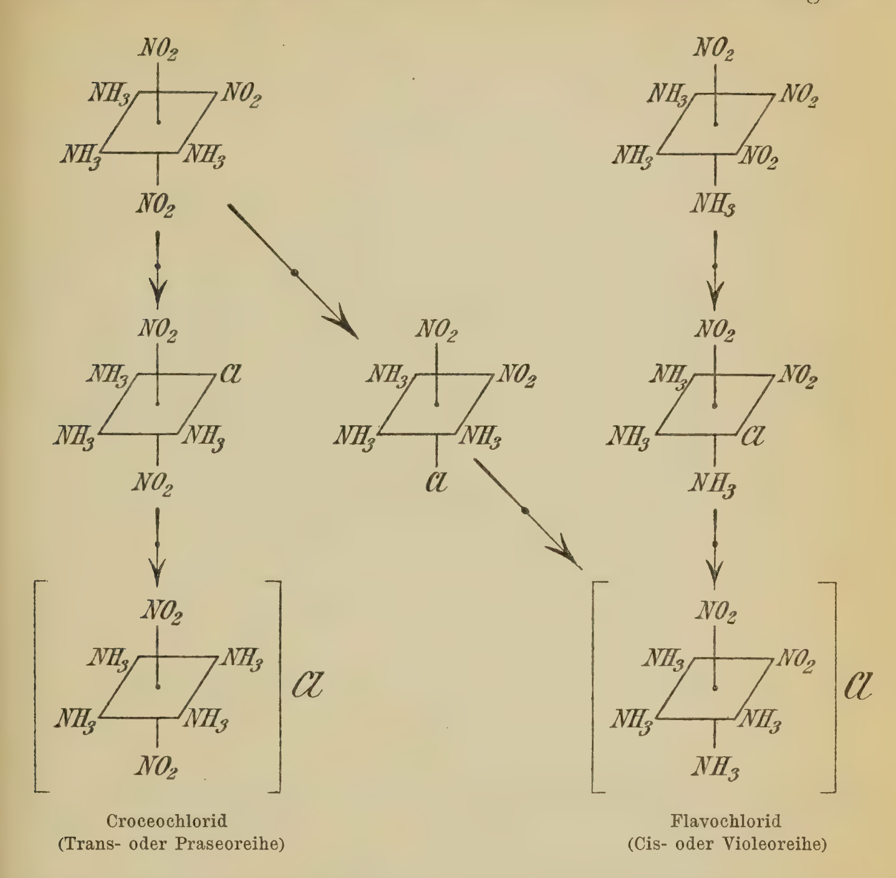
Komplexes Radikal der Karbonatotetramminsalze

Zu derselben Schlussfolgerung wird Werner durch nachstehende Ueberlegung geführt.

Das Triamminkobaltnitrit von Gibbs und das isomere von Erdmann liefern je ein isomeres Chlorodinitritotriamminkobalt $Co\begin{matrix}Cl\\(NO_2)_2\\(NH_3)_3\end{matrix}$.

Die beiden isomeren Chlorodinitritotriammine gehen durch Einschiebung von NH_3 an den Stellen, wo diese Salze Cl enthalten, in Flavokobaltchlorid über. Eine derartige Umwandlung der beiden isomeren Triamminnitrite in Flavochlorid ist nur dann verständlich, wenn man

dieses als Cisverbindung ansieht. Somit ist für die Violeosalze, in deren Reihe die Flavosalze stehen, die Cisform in Anspruch zu nehmen, für die Croceosalze die Transform. Auf Grund der Umwandlung von



Croceochlorid
(Trans- oder Praseoreihe)

Flavochlorid
(Cis- oder Violeoreihe)

Praseosalzen in Croceosalze durch $NaNO_2$ und Essigsäure und der Ueberführung der Karbonatotetramminsalze in Flavosalze hatte Werner schon früher (Z. anorg. Ch. 8, 182 ff.) nachstehende zwei Reihen konstruirt:

	Praseo- oder 1,6-Reihe (Transreihe)	Violeo- oder 1,2-Reihe (Cisreihe)
$[Cl_2Co(NH_3)_4]X$ . . .	Praseosalze	Violeosalze
$\left[{H_2O \atop Cl}Co(NH_3)_4\right]X_2$ . .	Praseotetramminpurpureosalze	Violeotetramminpurpureosalze
$[(OH_2)_2Co(NH_3)_4]X_3$ . .	Praseotetramminroseosalze	Violeotetramminroseosalze,
$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$ . .	Croceosalze	Flavosalze

Da das Dichrokobaltchlorid ein Praseosalz ist, in welchem ein NH_3-Mol. durch H_2O ersetzt ist, kommt ihm die Konfiguration

Cl
NH_3 H_2O
NH_3 NH_3
Cl
Cl

zu, und weil es nach Jörgensen leicht und glatt in das Triamminkobaltnitrit von Gibbs umgewandelt werden kann, so muss diesem die auf S. 818 mit 1., dem Triamminnitrit von Erdmann aber die mit 2. bezeichnete Raumformel zukommen. Hierzu ist allerdings zu bemerken, dass Jörgensen die Isomerie der beiden Trinitritotriamminkobalte nicht anerkennt, dass vielmehr nach ihm die nach Gibbs benannte Verbindung chemisch identisch ist mit dem Triamminkobaltnitrit von Erdmann.

Bezeichnet man die einzelnen Koordinationsstellen mit bestimmten Ziffern im Sinne nachstehender Konstruktion

1
4 5
3 2
6

dann können die Cis- auch als 1,6-, die Transformen als 1,2-Verbindungen bezeichnet werden, wie dies in der tabellarischen Uebersicht S. 819 bereits geschen ist.

Werner's Ansichten über die Konstitution der Metallammoniaksalze im Allgemeinen und der Kobaltammine im Besonderen wurden vom Anbeginne seitens Jörgensen's (Z. anorg. Ch. **7**, 316; **11**, 416, 450; **13**, 172; **14**, 405; vergl. dagegen Werner ibid. **8**, 153) bekämpft. Auf die citirten Abhandlungen näher einzugehen liegt keine Veranlassung vor, da ihr wesentlicher Inhalt sich in der weiter unten eingehend berücksichtigten Kritik der Werner'schen Theorie durch Jörgensen wiederfindet bis auf ein Argument, welches hier wiedergegeben wird. Jörgensen (Z. anorg. Ch. **14**, 405) hält die Annahme einer Analogie zwischen den Aethylenaminvioleo- und Praseosalzen einerseits, den Flavo- und Croceosalzen andererseits gegen seine eigene diesbezüglich früher ausgesprochene Vermuthung (Z. anorg. Ch. **7**, 326) und gegen Werner für unbegründet, da die Isomerie der letzteren Salzpaarreihe auf Verschiedenheiten in der Konstitution der NO_2-Gruppen zurückführbar sei, und weil ganz allgemein ein solcher Unterschied, wie er sich in der Aethylenvioleo- und Praseoreihe finde, bei den Kobaltammoniaksalzen gar nicht vorkomme. Es sei dies vom Standpunkte der älteren Theorie vorauszusehen. Denn die vier-

gliedrige Ammoniakgruppe — $NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3$ — könne nur in einer Weise als bivalentes Radikal aufgefasst werden, die bivalente Gruppe $(NH_2 . C_2H_4 . NH_2)_2$ aber als

$$\overbrace{NH_2 . NH_2}^{C_2H_4} . \underbrace{NH_2 . NH_2}_{C_2H_4}$$

oder als

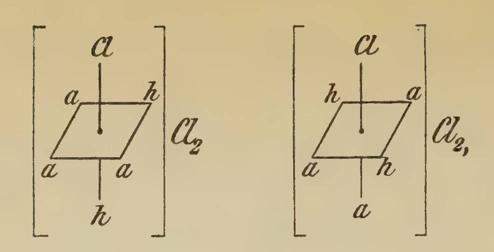
$$NH_2 . NH_2 . NH_2 . NH_2 ,$$

(oben C_2H_4 zwischen dem 1. und 3., unten C_2H_4 zwischen dem 2. und 4. NH_2) entsprechend den beiden existirenden Reihen von Aethylendiaminkobaltsalzen. Eine derartige Betrachtungsweise macht die von Jörgensen vorübergehend (Z. anorg. Ch. **7**, 332 ff.) zur Erklärung der Isomerie der Praseo- und Violeokobaltäthylendiaminsalze herangezogene Annahme der Verschiedenheit der drei Valenzen des Kobaltiatoms entbehrlich. Indem er sie aus diesem Grunde, und weil eine Violeo-Praseoisomerie bei den eigentlichen Kobaltiaken nicht existirt, und die Isomerie zwischen Croceo- und Flavo-, Xantho- und Isoxantho-Salzen auch ohne dieselbe erklärt werden kann, fallen lässt, glaubt Jörgensen den einzigen ernsten Einwand gegen seine Theorie weggeräumt und diese in Uebereinstimmung mit der wirklich beobachteten Zahl von Isomeren gebracht zu haben.

Jörgensen (Z. anorg. Ch. **19**, 109) findet, dass zwischen seiner Theorie der Kobaltiake und der von Werner eine gewisse Annäherung stattgefunden habe, nachdem einerseits er die Möglichkeit des Eintrittes von einem oder auch mehreren Mol. H_2O in die viergliedrige Ammoniakgruppe zugegeben (Z. anorg. Ch. **11**, 448; **14**, 417) und die Annahme der Verschiedenheit der Valenzen des trivalenten Kobaltatoms fallen gelassen habe (ibid. **14**, 410), andererseits Werner nicht mehr an jenen Isomerien festhalte, die darauf beruhen sollten, dass drei elektronegative Ionen in verschiedenen Hauptschnitten seiner Oktaëderformel liegen. Viele Konfigurationsformeln Werner's könnten ohne Weiteres in Jörgensen'sche Formeln übersetzt worden, wenn man annähme, dass die in den ersteren in einer Ebene um das Co-Atom gelagerten vier Gruppen — NH_3 oder H_2O (a oder h) — der viergliedrigen Gruppe in den letzteren entspreche.

So entsprächen den Werner'schen Formeln:

$$\left[\begin{matrix} & a & \\ h & & a \\ a & & h \\ & a & \end{matrix}\right] a_1 \qquad \left[\begin{matrix} & a & \\ a & & h \\ a & & h \\ & a & \end{matrix}\right] a_1 \qquad \left[\begin{matrix} & a & \\ a & & a \\ h & & h \\ & a & \end{matrix}\right] a_2$$



die Jörgensen'schen:

Cl
Co . a . h . a . h . Cl,
Cl

Cl
Co . a . a . h . h . Cl,
Cl

Cl
Co . a . a . h . h . Cl,
NH_3Cl

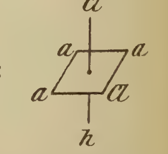
Cl
Co . a . a . a . h . Cl,
OH_2Cl

Cl
Co . a . h . a . h . Cl.
NH_3Cl

Nur solche Formeln fänden in seiner Theorie keinen Platz, in welchen nach Werner elektronegative Radikale als Nicht-Ionen an Stellen stehen, welche nach Uebertragung in den Jörgensen'schen Ausdruck der viergliedrigen Gruppe angehören würden. Solche Fälle seien jedoch selten und in keinem derselben vermöchte Werner die Richtigkeit seiner Formulirung zu beweisen.

Es sind dies folgende: 1. Die nach Werner den Ammoniakpraseosalzen isomeren Ammoniakvioleosalze. Die Existenz der letzteren wurde jedoch von Jörgensen auf das Entschiedenste bestritten (Z. anorg. Ch. **14,** 406; siehe S. 820, 827). Die thatsächlich bestehende Isomerie der Croceo- und Flavosalze, auf welche sich in letzter Linie die Aufstellung der Ammoniakpraseo- und Violeoreihe gründet, ist ihrem chemischen Verhalten nach auf eine Verschiedenheit der NO_2-Gruppen, etwa als —O—N=O und —NO_2, zurückzuführen und nicht auf einen Unterschied in der Bindungsweise der NH_3-Mol. oder in stereochemischen Momenten.

2. Das Isomere des Dichrochlorids, nach Werner:



Dieses ist nach Jörgensen so wenig untersucht, dass sich über seine Konstitution gar nichts sagen lässt, nicht einmal, ob es ein oder zwei elektronegative Ionen enthält. Sollten deren zwei vorhanden sein,

. Cl
dann liesse die ältere Theorie die Formel Co . a . a . h . a . Cl zu, während
. Cl

. Cl
für das Dichrochlorid Co . a . a . a . h . Cl erwiesen sei.
. Cl

3. Noch weniger als die unter 1 und 2 erwähnten Verbindungen können jene Metallammoniakverbindungen, welche nach Werner der

elektrolytischen Dissociation nicht fähig sind und somit alle elektronegativen Komponenten in der Koordinationssphäre (in den Ecken des Oktaëderschemas) enthalten, mit dieser Auffassung im Rahmen der älteren Theorie untergebracht werden. Von den Kobaltiaken sind dies das Triamminkobaltnitrit und das Chlorodinitritotriamminkobalt (Dinitrotriamminkobaltchlorid) $(NO_2)_2Co(NH_3)_3Cl$. Jörgensen gibt wohl zu, dass ersteres ein Nichtleiter sei, weist jedoch darauf hin, dass nach Werner's eigenen (O. **21**, 228) und nach E. Petersen's Untersuchungen (O. **22**, 414) die zweite dieser Verbindungen ein ausgesprochener Elektrolyt sei. Werner's Theorie sei nun ausser Stande, die Existenz einer Verbindung $(NO_2)_2Co(NH_3)_3Cl$ mit einem negativen Ion zu erklären (siehe hierzu S. 34). Hingegen vermöge sich die ältere Anschauungsweise mit dem nichtleitenden Triamminkobaltnitrit ganz gut abzufinden und zwar entweder durch die Annahme, dass es kein Nitrit, sondern eine Nitroverbindung sei oder die bivalente Gruppe N_2O_4 neben NO_2 oder den trivalenten Komplex N_3O_6 in theilweise direkter Bindung mit Co, somit nicht ionisirbar, enthalte, wie dies die nachstehenden Formeln andeuten:

$$\begin{matrix} / NO_2 \\ Co—a.a.a.N_2O_4, \\ \diagdown______/ \end{matrix} \qquad \begin{matrix} /\overline{\qquad\qquad}\diagdown \\ Co—a.a.a.N_3O_6. \\ \diagdown______/ \end{matrix}$$

Da sich das stabile Trinitrotriamminkobalt durch Umsetzung des Dinitrotriamminkobaltchlorids mit $NaNo_2$ bildet, müsste man in diesem Falle allerdings die Bildung einer labilen Zwischenform, des Dinitrotriamminkobaltnitrits annehmen. Für das Wahrscheinlichste hält es jedoch Jörgensen, dass sich die Verbindung als Nichtleiter verhält, obzwar ein Salz $[(NO_2)_2Co(NH_3)_3]NO_2$ vorliege, weil der elektrische Gegensatz zwischen dem schwach positiven komplexen Radikal und dem schwach negativen NO_2 ein verschwindend kleiner sei. Finde durch weiteren Eintritt von NO_2 an Stelle von NH_3 eine neuerliche Schwächung des elektropositiven Charakters des komplexen Radikals statt, so werde dieses als $(NO_2)_2Co(NH_3)_2NO_2$ befähigt, mit HNO_2 die gepaarte Säure $(NO_2)_2Co(NH_3)_2 . NO_2 . NO_2H$ zu bilden. In ähnlicher Weise entstünde $(NO_2)_2Co(NH_3)_2C_2O_4H$. Aehnliche Verhältnisse walten bei den NH_3-ärmeren Platinammoniaken ob. (Vergl. Kurnakow, J. pr. [2] **51**, 234; **52**, 177).

Im weiteren Verlaufe seiner eingehenden Erörterung zeigt Jörgensen, dass die ältere Theorie auch auf die nicht elektrolytisch dissociirenden Ammoniakverbindungen von thiokohlensauren Salzen des Co und anderer Metalle von Hofmann und Wiede (Z. anorg. Ch. **11**, 379; **14**, 263) zwanglos anwendbar sei, wenn man festhält, dass ein mehrwerthiger Säurerest die Ionisirbarkeit verliere, wenn er auch nur mit einer seiner Valenzen unmittelbar an das Metallatom gebunden sei, und wenn man die von Hofmann und Wiede dargestellten Verbindungen $CoC_2S_7(NH_3)_6$ und $CoCS_4H(NH_3)_6$ als

$$CS_3\overline{.(NH_3)_3.}Co—S—Co\overline{.(NH_3)_3.}CS_3 \quad \text{und} \quad HS—Co\overline{.(NH_3)_3.}CS_3$$

auffasst.

Während somit aus den Beobachtungen von Hofmann und Wiede keine Argumente gegen die ältere Theorie geholt werden können, sei

eine widerspruchsfreie Anwendung des Werner'schen Systems auf die Karbonato-, Oxalo-, Sulfito-, Sulfatoverbindungen der Tetrammin- und Pentamminreihe nicht recht einzusehen.

Nimmt man an, dass die Säurereste CO_3, C_2O_4, SO_3, SO_4, CS_3 zwei Koordinationsstellen besetzen, z. B. in den entsprechenden Tetramminsalzen, dann muss man in den korrespondirenden Pentamminsalzen dem Co die Koordinationszahl 7 zuweisen; lässt man aber jene Säurereste nur eine Koordinationsstelle in den Pentamminsalzen einnehmen, so gelangt man in den Tetramminsalzen zur Co-Koordinationszahl 5.

Zu einem nicht minder günstigen Urtheile über die ältere Theorie gelangt Jörgensen durch die Diskussion der Versuchsergebnisse von Werner und Pfeiffer (Z. anorg. Ch. **17**, 82) über das Verhalten der Zinnalkylhalogene gegen NH_3 und Amine, sowie der Untersuchungen Werner's und seiner Schüler über die komplexeren Kobaltiake. Auch bei diesen begegnet, wie Jörgensen zeigt, Werner's Betrachtungsweise mancherlei Schwierigkeiten und inneren Widersprüchen, welche im Lichte der älteren Theorie entfallen. Bezüglich der Einzelheiten dieser Erörterung muss auf das Original verwiesen werden.

Den Werth der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit, wie sie von Werner und Miolati geübt wird, möchte Jörgensen sehr eingeschränkt sehen. Einerseits hätte es dieser Bestimmungen gar nicht bedurft, um die Ionenzahl der Kobaltamminsalze zu ermitteln, nachdem dies schon vorher durch das rein chemische Verfahren möglich war und dieses gestattet habe, nicht bloss die Zahl, sondern auch die Art der Ionen zu ermitteln, andererseits gäben sie, wie Petersen's Untersuchungen (O. **22**, 410) zeigten, auch über die Zahl der Ionen keinen richtigen Aufschluss, wenn sie nicht mit kryoskopischen Bestimmungen kombinirt würden.

Nachdem Petersen die Bestimmung der Ionenzahl aus dem absoluten Werthe der molekularen Leitfähigkeit verworfen hatte, fand er mittelst kombinirter Anwendung des kryoskopischen Verfahrens und der Leitfähigkeitsbestimmung, dass die Ionenzahlen verschiedener Kobaltamminsalze andere seien, als Werner und Miolati (O. **12**, 35; **14**, 520; **21**, 225) gefunden haben.

Nachstehende Werthe Petersen's gelten für die Verdünnungen 25 und 200 L. und für 0°. Zum Vergleiche sind die Werthe von Werner und Miolati beigefügt:

Name	Formel	Ionenzahl nach Petersen	Ionenzahl nach Werner und Miolati
Dinitrotriamminkobaltchlorid . .	$(NO_2)_2 . Co(NH_3)_3Cl$	3	2
Dinitrotriamminkobaltnitrit . . .	$(NO_2)_3Co(NH_3)_3$	0	0
Flavokobaltnitrat	$(NO_2)_2Co(NH_3)_4NO_3$	4	2
Croceokobaltnitrat	$(NO_2)_2Co(NH_3)_4NO_3$	4	2
Praseokobaltchlorid	$Cl_2Co(NH_3)_4Cl$	4	3—4

Name	Formel	Ionenzahl nach Petersen	Ionenzahl nach Werner und Miolati
Dichloroäthylendiamminpraseo-kobaltbromid	$Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2Br$	3	2
Dibromoäthylendiamminpraseo-kobaltnitrat	$Br_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2NO_3$	4	3?
Dichloroäthylendiamminvioleo-kobaltchlorid	$Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2Cl$	4	2—3
Dichloroäthylendiamminvioleo-kobaltnitrat	$Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2NO_3$	4	2—3
Chloronitrotetramminkobaltchlorid	$NO_2ClCo(NH_3)_4Cl$	4	3
Karbonatotetramminkobaltbromid	$CO_3Co(NH_3)_4Br$	3	2

Zu diesem Werthe gelangte Petersen, indem er einerseits unter Annahme obiger Molekularformeln aus den beobachteten Gefrierpunkterniedrigungen der wässerigen Lsgn. die molekularen Depressionen und aus diesen durch Division mit 18,7 den van't Hoff'schen Koeffizienten i berechnete und andererseits aus der ermittelten molekularen Leitfähigkeit i mittelst der Formel von Arrhenius (O. **1**, 631) $i = 1 + (k-1)\alpha$ dadurch ableitete, dass er für die Ionenzahl k jenen Werth einsetzte, welcher für i dieselbe Grösse ergab wie das erste Verfahren (α = Dissociationsgrad). Bezüglich der Bedeutung derartiger Versuchsergebnisse für die Konstitutionsfrage komme aber, wie dies Petersen (Z. anorg. Ch. **19**, 136—138) des Näheren ausführt, in solchen Fällen, wo die Ionenzahl grösser sei wie 2, auch der Dissociationsgrad und die Wanderungsgeschwindigkeit der von einander verschiedenen Ionen in Betracht. Jedenfalls seien seine (Petersen's) Versuchsergebnisse ganz unvereinbar mit Werner's Theorie.

Indem sich Jörgensen hierin der Meinung Petersen's anschliesst, weist er darauf hin, dass nach Werner's Theorie nachstehende Verbindungen Nichtleiter sein müssten und gar keine Ionen enthalten könnten: Triamminkobaltnitrit (Trinitritotriamminkobalt), Dinitrotriamminkobaltchlorid (Chlorodinitritotriamminkobalt), Platosemidiamminchlorid, Platosemidiäthylendiaminchlorid, Platosamminchlorid, Platinsemidiamminchlorid und Platinamminchlorid. Die Versuche haben allerdings ergeben, dass Triamminkobaltnitrit und Platosemidiamminchlorid Nichtleiter sind. Dagegen zeigten Platosemidiäthylendiaminchlorid, Platosamminchlorid, Platinsemidiamminchlorid nach Petersen's (l. c.) Messungen eine nicht ganz minimale Leitfähigkeit und Platinamminchlorid und Dinitrotriamminkobaltchlorid sind nach denselben sogar gute Leiter.

Einen weiteren Widerspruch zwischen der Erfahrung und der Theorie von Werner findet Jörgensen in Folgendem. Nach Werner müssen in den Hexamminkobaltsalzen einerseits die 6 NH_3-Mol., andererseits die drei negativen Atome oder Radikale eine ganz gleiche Rolle spielen. Dann bleibt aber unerklärt, warum in der Hexamminreihe eine un-

verkennbare Tendenz zur Bildung von Verbindungen $M(NH_3)_6XY_2$ vorhanden sei, und warum einzelne Hexamminmetallsalze 1 und 2 Mol. NH_3 leichter durch negative Atome und Radikale sowie durch H_2O ersetzen lassen als die vier anderen. Es sind dies das Hexamminchromchlorid und Hexamminchrombromid, welche beim Behandeln mit HCl bezw. HBr in die entsprechenden Chloro- und Bromopentamminsalze übergehen. In ähnlichem Sinne sei es mit Werner's Theorie unvereinbar, dass das Nitritopentamminkobaltchlorid (Xanthokobaltchlorid) bei geeigneter Behandlung mit HNO_2 leicht 1, aber auch nur 1 Mol. NH_3 gegen NO_2 vertauscht und hierdurch zu Croceokobaltchlorid wird, und dass dieses durch langdauernde Einwirkung von HNO_2 wohl ganz zerstört, aber nicht etwa in eine Triammin- oder Diamminverbindung umgewandelt werden kann. Hierher gehört auch der Uebergang von Aquopentammin- in Karbonatotetramminsalze durch Erh. mit Ammoniumkarbonat, welcher sehr absticht gegen die grosse Festigkeit der Bindung der $4NH_3$ in den Tetramminsalzen. Ein Unterschied in der Funktion der 6 Mol. NH_3 liege auch in der Art, wie sie durch H_2O ersetzt werden können. Bei zweien geht dieser Ersatz anscheinend leichter und in anderer Art vor sich als die weitergehende Hydratisirung. Alle diese und noch andere ähnliche Erscheinungen, welche Jörgensen erörtert, fänden durch die ältere Theorie eine ausreichende Erklärung, nicht aber durch die Betrachtungsweise von Werner.

Ebensowenig wie die erwiesene Ungleichheit in der Funktion der NH_3-Gruppen in den Hexammin- und Pentamminverbindungen sei die von Cossa nachgewiesene Ungleichheit der Cl-Atome im Kaliumplatosemiamminchlorid $Cl . Pt . NH_3 . Cl + KCl$, nach Werner

$$\left[\begin{array}{c} NH_3 \\ | \\ Cl—Pt—Cl \\ | \\ Cl \end{array}\right] K,$$

und im Kaliumplatinsemiamminchlorid $Cl_2 : Pt \cdot {NH_3Cl \atop Cl} + KCl$, nach Werner

die von Jörgensen festgestellte paarweise Ungleichheit der NO_2-Gruppen in den Diamminkobaltnitriten, $\left[Co{(NH_3)_2 \atop (NO_2)_4}\right]M$, das besondere Verhalten einer der drei NO_2-Gruppen des Triamminkobaltnitrits (nach Werner Trinitritotriamminkobalt), $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, und die Ungleichheit im Verhalten der beiden NO_2-Gruppen der Croceosalze,

$$\left[Co{(NO_2)_2 \atop (NH_3)_4}\right]X,$$

mit Werner's Theorie vereinbar.

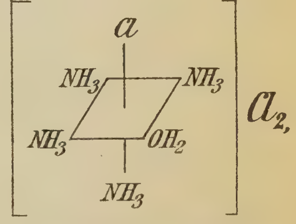
Folgerichtig vermag sich Jörgensen auch mit den stereochemischen Ansichten Werner's bezüglich der Kobaltammine, wie sie aus dem Boden der Koordinationstheorie erwachsen sind, nicht zu befreunden. Werner stellt die Croceosalze in die Praseo- oder 1,6-Reihe, weil aus Praseochlorid durch $NaNO_2$ Croceochlorid gebildet wird, und daher die Flavosalze in die Violeoreihe. Dann aber bleibe es, meint Jörgensen, unverständlich, dass beim Erh. mit HCl das Croceochlorid kein, hingegen das Flavochlorid erheblich viel Praseosalz bilde, abgesehen von der Ungleichheit der NO_2-Gruppen in den Croceosalzen, welche ja an sich dem Werner'schen System widerstreite. Würde Werner diese Ungleichheit in der Konstitution zugeben, so würde die Annahme einer Ortsisomerie zwischen Croceo- und Flavosalzen ganz überflüssig und unter allen Kobalt-, Chrom-, Rhodium- und Iridiumammoniaksalzen befände sich kein einziges, welches eine elektronegative Komponente des komplexen Radikals in einer Ecke des Quadrates im Werner'schen Schema hätte, somit keine einzige Violeoverbindung. Hierdurch würde zu Ungunsten der Werner'schen Theorie der Existenz derartiger Verbindungen im hohen Grade unwahrscheinlich. Um die Reihe der Violeoammoniakverbindungen zu retten, greife Werner auf Kosten der Einfachheit zur Annahme hypothetischer Zwischenglieder und Umlagerungen bei verschiedenen Umwandlungen, deren einfache Deutung seinem Systeme abträglich wäre. So rechne nun Werner das Chloroaquotetramminchlorid zu der Violeoreihe, weil es mit HNO_2 Flavosalz liefere (Jörgensen), obzwar es schon durch Erh. mit ganz verd. Säure — demnach ausnehmend leicht — aus Praseochlorid entstehe, und formulire diesen Uebergang wie folgt:

[Cl; NH_3, NH_3, NH_3, NH_3; Cl] Cl,

1,6-Dichlorotetramminchlorid, Praseochlorid

[Cl; NH_3, NH_3, NH_3, NH_3; OH_2] Cl_2,

Hypothetisches Zwischenglied, der 1,6-Reihe zugehörig



Chloroaquotetramminchlorid der Violeo- oder 1,2-Reihe

Aehnlich müsse man unter Anwendung der Hülfshypothese: „es ist eine Eigenthümlichkeit des H_2O-Mol., die Orthostellung zum negativen Radikale zu bevorzugen,“ verfahren, um alle Uebergänge von Praseosalzen in andere Salzreihen oder im entgegengesetzten Sinne verlaufende Vorgänge zu erklären. Trotzdem könne Werner die Existenz der Violeosalzreihe nicht beweisen. Er finde, dass Croceosalze aus Praseosalzen entstehen und daher zur selben Reihe gehören, aber er nehme an, dass die mit den Croceosalzen isomeren Flavosalze aus einer mit den Praseosalzen isomeren, aber unbekannten Reihe von Violeosalzen entstehen könnten, und schliesse aus dieser Annahme weiter, dass die Chloroaquotetraminsalze, aus welchen thatsächlich Flavosalze entstehen, der Violeoreihe angehören.

Aber auch sonst verlange Werner's Theorie mehrfach Isomeriefälle, welche niemals beobachtet worden seien. Diese Fälle zählt

Jörgensen auf (Z. anorg. Ch. **19,** 148). Andererseits gebe es zahlreiche Verbindungen, deren Existenz Werner's System nicht zu erklären vermöge. So die sauren Hexamin- und Aquopentamminnitrate: $M(NH_3)_6 . NO_3 . HNO_3$ und $M(NH_3)_5 . H_2O . HNO_3$, wo M = Co, Cr, Rh, die sauren Bromo- und Chloroäthylendiaminpraseosalze und ein entsprechendes Rhodiumpyridinsalz: $Br_2Co[C_2H_4(NH_2)_2]_2 . Br . HBr . 2H_2O$, $Cl_2Co . [C_2H_4(NH_2)_2]_2 . Cl . HCl . 2H_2O$, $Cl_2Rh(C_5H_5N)_4 . HCl . 2H_2O$, das saure Flavonitrat und ein entsprechendes K-Salz (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17,** 473): $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4 . NO_3 . HNO_3$ und $(NO_2)_2Co(NH_3)_4NO_3 . KNO_3$ und das Chloronitrotetrammin-Dinitrodiamminchlorid (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **13,** 186 ff.) und insbesondere $[(NO_2)_2Co(NH_3)_2]_2C_2O_4$ (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **11,** 451). Es gehe offenbar nicht an, wie dies Werner behufs Einfügung des letztangeführten Dinitrodiamminoxalats in sein System gethan habe, anzunehmen, dass in demselben C_2O_4 vier Koordinationsstellen einnehme, während dieselbe Gruppe in den Oxalopentamminsalzen einer, in den Oxalotetramminsalzen zwei Koordinationseinheiten entsprechen soll. Ebenso unannehmbar sei es, wenn G. Richter (Z. anorg. Ch. **15,** 269), ohne irgend einen Grund hierfür anzuführen, bloss um die betreffenden Verbindungen dem System von Werner anzupassen, behauptet, dass in Nordenskiöld's $Cr_2 . (NH_3)_2 . (OH_2)_2 . (CSN)_3$ ein Doppelmolekül H_2O so wirke wie 1 Mol. H_2O, um so weniger, als schon Nordenskiöld (Z. anorg. Ch. **1,** 139 ff.) nachgewiesen hat, dass die 2 Mol. H_2O durch 2 Mol. Anilin oder Mol. Aethylendiamin und eines von ihnen durch Piperidin ersetzt werden kann.

Hierzu gesellen sich als der neuen Theorie widerstrebend eine grosse Zahl von Hydraten nicht nur von Metallammoniaksalzen, welche Jörgensen aufzählt, sondern auch von anderen Metallsalzen.

Jörgensen schliesst seine umfangreiche Streitschrift mit folgenden Betrachtungen: Die schwache Seite der Theorie von Werner sei die Oktaëderformel und die durch sie bedingte Gleichstellung der sechs koordinirten Komponenten, die starke der älteren Theorie die Unterscheidung von verschiedengliedrigen NH_3-Komplexen. Dabei gehe die Oktaëderformel gar nicht nothwendig aus der Koordinationstheorie hervor, sondern sei willkürlich und zufällig. Sie führe aber auch zu logischen Widersprüchen: „Wenn 1 At. Cl oder ein anderes negatives Radikal mit $\overset{III}{Co}$ koordinirt gedacht wird und nicht eine Valenz desselben absättigt, so ist es unverständlich, warum das so gebildete Radikal $Co(NH_3)_5Cl$ nur zweiwerthig ist, sich nur mit zwei elektronegativen Ionen verbindet und nicht ebenso wie $Co(NH_3)_6$ dreiwerthig wirkt. Sättigt aber das Cl-Atom eine Valenz des Co, so ist es nicht koordinirt, denn die koordinirten Gruppen ändern ja nicht die Valenz des Metallatoms. Dann versteht man allerdings, dass das Radikal $Co(NH_3)_5Cl$ nur zweiwerthig ist, aber es kann nun gar kein Oktaëder zu Stande kommen, denn es sind nur fünf koordinirte Atomgruppen vorhanden." Jörgensen zeigt nun, dass die Oktaëderformel für Werner's System nicht nothwendig ist, und dass man durch konsequente Anwendung des Koordinationsprinzips sogar zur älteren Theorie der Metallammoniakverbindungen geleitet wird. Werner (Z. anorg. **9,** 382) betrachte NH_4Cl als eine Verbindung, in welcher 4H mit N

koordinirt sind, das Cl aber als Ion fungirt, weil indirekt mit dem N verbunden: $\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H—Cl}.$

In Uebereinstimmung damit wäre anzunehmen, dass Werner die Verbindungen $3NH_3 . NO_3$ von Kuriloff (O. **25,** 108) und $3NH_3 .$ HBr von Troost und Bakhuis-Roozeboom als

$$\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,\mathrm{H—NO_3} \quad \text{und} \quad \mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H—Br}$$

auffasse, dann aber sollte Praseokobaltchlorid für ihn sein:

$$\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\mathrm{—CoCl_3}$$

(an die Claus'sche Auffassung der Metallammoniake erinnernd) oder, weil das Salz nur 1 Cl-Ion enthält und die Reihenfolge der Gruppen gleichgültig ist:

$$\mathrm{Cl_2Co}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H}\,.\,\underset{\overset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\overset{\underset{\cdot}{\mathrm{H}}}{\mathrm{N}}}\,.\,\mathrm{H—Cl.}$$

Diese Auffassung habe nun Vieles mit Jörgensen's Formel $Cl_2Co . NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . Cl$, aber nicht mit der Oktaëderformel gemein.

Petersen's Versuchsergebnisse (S. 824, 825) haben seitens A. Werner und Ch. Herty (O. **38,** 331) eine sehr abfällige Kritik erfahren. Sie weisen vorerst darauf hin, dass die von Petersen verworfenen Bestimmungen der Ionenzahl von Kobaltamminen durch Werner und Miolati auf einer rein empirischen und in dieser Hinsicht einwandsfreien Grundlage ruhen, und dass deren Brauchbarkeit durch die von Petersen berührten Unterschiede der Wanderungsgeschwindigkeit, sowie durch den Dissociationsgrad nicht beeinflusst werden kann, da jene bei dem grossen Molekulargewichte der in Frage kommenden komplexen Ionen sich nur in untergeordnetem Maasse geltend machen können, dieser aber bei den dissociirenden Metallammoniakverbindungen, da sie sämmtlich quaternäre Ammoniumverbindungen seien, ziemlich gleich sein muss.

Sie finden die Arbeitsweise Petersen's bei den Gefrierpunktsbestimmungen nicht zweckentsprechend und die von ihm gefundenen Werthe für i und α wegen vollständiger Nichtbeachtung vorhanden gewesener Erfahrungen über Bildung neuer Ionen aus komplexen Metallammoniaken infolge von Hydratation unrichtig. So müsse z. B. die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung des Chlorodinitritotriamminkobalts, bei welchem Werner und Miolati eine selbst bei 0^0 rasch verlaufende Ionisation nachgewiesen haben, zu einem falschen Ergebnisse führen und Petersen's Werthe für i bei den vollständig

beständigen Nitraten der Croceo- und Flavoreihe 3,29 und 3,1 für $v = 100$ L. stehen in Widerspruch mit der Thatsache, dass in der Lsg. dieser Salze keine NO_2-Ionen nachweisbar sind, und mit dem von Werner und Miolati für die entsprechenden Chloride gefundenen Werthe 1,9 und 2,05 bei $v = 250$ L.

Aehnliches gelte für Petersen's Bestimmung von $i = 3{,}85$ für $v = 200$ L. beim Chloronitrotetramminchlorid, welchem der der festgestellten Dissociation zu $\left(H_2O.Co\begin{matrix}NO_2\\(NH_3)_4\end{matrix}\right)^+$ und Cl_2^- entsprechende und daher richtige Werth 3,0 für $v = 125$ und 250 L. gegenübergestellt wird. Bei Petersen's Gefrierpunktsbestimmungen an Lsgn. der grünen Dichlorotetramminsalze wären diese noch vor Ausführung der Versuche violett geworden. Daher müssen die aus ihnen abgeleiteten Werthe für i 3,00 bis 3,45 fehlerhaft sein u. s. w.

Vor Kurzem (B. **34**, 1705—1745) haben A. Werner, Werner und Humphrey, Werner und Gerb zwei Reihen isomerer Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalze $[(NO_2)_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2]X$ und Abkömmlinge derselben dargestellt und studirt, deren Entstehungsweise und Verhalten zum Schlusse führen, dass die Ursache ihrer Isomerie nicht in der Verschiedenheit der NO_2-Gruppen, auch nicht in der Verschiedenheit der Bindungsweise der Aethylenmoleküle, sondern in Konfigurationsunterschieden liegen. Die Glieder einer dieser Reihen entstehen neben Anderem mit 95—97 % der theoretischen Ausbeute aus den 1,2-(Violeo-) Dichlorodiäthylendiaminkobaltisalzen durch die Einwirkung von $NaNO_2$ oder $AgNO_2$ neben bloss 3—5 % der entsprechenden Isomeren. In ihren Eigenschaften sind sie unverkennbar analog mit den Flavosalzen, welche Werner als 1,2-Dinitritotetramminkobaltisalze ansieht. Daher bezeichnet er sie als 1,2-Dinitritodiäthylenaminsalze. Die isomeren Dinitrodiäthylenaminkobaltisalze entstehen unter Anderem aus einer äthylendiaminhaltigen mit $NaNO_2$ versetzten Kobaltosalzlsg. mittelst durchgeleiteter Luft. Dieser Bildungsweise entspricht vollständig die der 1,6-Dinitritotetraminkobaltisalze (Croceosalze), während 1,2-Dinitrotetramminsalze (Flavosalze) auf diesem Wege nicht entstehen. Hierdurch, sowie durch ihre Eigenschaften, welche denen der 1,6-Dinitrotetramminkobaltisalze entsprechen, dokumentiren sie sich nach Werner als 1,6-Dinitrodiäthylendiaminkobaltiverbindungen. Aus 1,6-Dichlorodiäthylenaminkobaltisalzen (Chlorid) bilden sie sich durch $NaNO_2$ oder $AgNO_2$ mit im Maximum 60 % der theoretischen Ausbeute, während gleichzeitig mindestens 40 % Salz der 1,2-Reihe entsteht. Der Grund des auffallenden Unterschiedes in der Ueberführbarkeit der isomeren Dichlorodiäthylenaminsalze in die zugehörigen isomeren Dinitritoverbindungen wurde in der ausserordentlich leicht vor sich gehenden Umlagerung des bei der Einwirkung von Nitrit auf Dichlorosalz intermediär entstehenden Dichloronitrits zu 1,2-Chloronitritosalz gefunden. Wahrscheinlich gehört schon das Dichloronitrit nicht mehr der 1,6-, sondern der 1,2-Reihe an.

$$\underset{\text{1,6-Dichlorodiäthylendiamin-kobaltichlorid}}{[Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2]Cl} + NaNO_2 = \underset{\text{1,2-Dichlordiäthylendiamin-kobaltinitrit}}{[Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2]NO_2} + NaCl$$

$$[Cl_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2]NO_2 = \left[\begin{matrix}Cl\\NO_2\end{matrix}Co(C_2H_4N_2H_4)_2\right]Cl$$

1,2-Dichlorodiäthylendiamin-kobaltinitrit — 1,2-Chloronitritodiäthylendiamin-kobaltichlorid

Diese Umlagerung und die grosse Tendenz zu derselben wurden experimentell nachgewiesen.

Das einmal gebildete 1,2-Chloronitritosalz geht erwiesenermaassen durch $NaNO_2$ vollkommen glatt in 1,2-Dinitritosalz über. Durch längeres Erh. des 1,2-Chloronitritonitrats mit H_2O wandelt es sich in ein isomeres Nitrat um, aus welchem vollkommen glatt Verbindungen der 1,6-Dinitritoreihe erhalten werden, so dass es als 1,6-Chloronitrito-diäthylendiaminkobaltisalz anzusprechen ist.

Die gleichzeitige Bildung der Nitrite der 1,2- und 1,6-Reihe durch Einwirkung von Aethylendiamin auf Kaliumkobalthexanitrit nach

$$[Co(NO_2)_6]K_3 + 2C_2H_4N_2H_4 = 3KNO_2 + [(NO_2)_2Co(C_2H_4N_2H_4)_2]NO_2$$

und von Aethylendiamin auf tetranitritodiamminkobaltsaure Salze

$$[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]K + 2C_2H_4N_2H_4 = KNO_2 + 2NH_3 + [(NO_2)_2CoC_2H_4N_2H_4]NO_2,$$

bemerkenswerth in anderer Richtung, ist für die vorliegende Beweisführung von keinem Belange.

Die 1,2-Dinitritosalze sind in der Regel schwerer lösl. als die entsprechenden 1,6-Verbindungen; letztere sind heller gefärbt als erstere und sind im Gegensatze zu diesen geneigt, mit H_2O zu krystallisiren und zum Theile additionelle Verbindungen mit Säuren zu bilden. Aehnliche Unterschiede zeigen die Flavosalze (1,2-Dinitritotetramminsalze) und Croceosalze (1,6-Dinitritotetramminsalze). Weder die Salze der einen noch die der anderen Reihe zeigen die Nitritreaktion (ausgenommen die Nitrite). Die Chloride beider Reihen liefern mit AgOH die freien Basen mit starkem Alkalicharakter. Die Salze der 1,2- wie der 1,6-Reihe zeigen die Leitfähigkeit 2ioniger Salze. Verschieden verhalten sich die Isomeren gegen HCl. Die 1,2-Dinitritosalze liefern beim Erh. mit der Säure ohne Bildung fassbarer Zwischenprodukte Dichlorosalze. Die 1,6-Dinitritoverbindungen gehen hierbei in kirschrothe Chloronitritosalze $\left[\begin{matrix}NO_2\\Cl\end{matrix}Co(C_2H_4N_2H_4)_2\right]X$ über. Auch dieses Verhalten ist dem der isomeren Dinitritotetramminsalze so auffallend analog, dass an der gleichartigen Konstitution dieser und der Dinitritodiäthylendiaminsalze nicht gezweifelt werden kann.

Nach Jörgensen's Auffassung müssten die Verbindungen

der 1,6-Reihe $\left[\begin{matrix}ONO\\O_2N\end{matrix}{>}Co{-}C_2H_4N_2H_4\right]X$,

die der 1,2-Reihe $\left[\begin{matrix}ONO\\ONO\end{matrix}{>}Co{-}(C_2H_4N_2H_4)_2\right]$

sein. Damit würde auch das oben angeführte Verhalten der Isomeren gegen HCl übereinstimmen. Aber es ist aus der organischen Chemie bekannt, dass die Reaktivität von Atomen und Atomgruppen vielfach durch den Ort, welchen sie im Mol. einnehmen, beeinflusst wird. Das verschiedene Verhalten gegen HCl schliesst somit die Ortsisomerie nicht

aus. Aber das nachstehend geschilderte Verhalten der isomeren Dinitritodiäthylendiamminsalze bei folgeweiser Behandlung mit HNO_3 und HCl entzieht der Beweisführung Jörgensen's den Boden vollständig.

Sowohl die 1,2- als auch die 1,6-Dinitritosalze werden durch HNO_3 im Nitritonitratosalze umgewandelt und diese, in wässeriger Lsg. mit HCl behandelt, liefern identische 1,6-Chloronitritosalze und zwar gleichgültig, ob die Verbindungen $(C_2H_4N_2H_4)_2$ oder $(NH_3)_4$ enthalten. Es besteht somit kein prinzipieller Unterschied in der Reaktionsfähigkeit der Nitritogruppen in der 1,6- und 1,2-Reihe. Dem sowohl aus $\left[{ONO \atop ONO}\!>\!Co(C_2H_4N_2H_4)_2\right]X$ als auch aus $\left[{ONO \atop O_2N}\!>\!Co-(C_2H_4N_2H_4)_2\right]X$ entstandenen Chloronitritosalze müsste nach Jörgensen die Formel

$$\left[{ONO \atop Cl}Co(C_2H_4N_2H_4)_2\right]X$$

zukommen; dies ist aber unmöglich, weil ein isomeres Chlornitritosalz existirt, welches mit $NaNO_2$ glatt in 1,2-Dinitritosalz

$$\left[{ONO \atop ONO}\!>\!Co-(C_2H_4N_2H_4)_2\right]X$$

übergeht und daher gleichfalls

$$\left[{ONO \atop Cl}\!>\!Co(C_2H_4N_2H_4)_2\right]$$

sein müsste.

Sämmtliche besprochene Verbindungen der beiden Diäthylenaminkobaltisalzreihen gehen durch genügend energische Einwirkung in 1,6-Dichlorodiäthylendiaminkobaltichlorid über. Daher sind derartige vehemente Umsetzungen für Konfigurationsbestimmungen nicht maassgebend.

Die von Werner und seinen Mitarbeitern beobachteten Umlagerungen der Dinitrito- und Chloronitritodiäthylendiaminkobaltisalze verlaufen entsprechend den bekannten Umlagerungen der isomeren Dichloroäthylendiaminverbindungen. Die Umbildung von 1,6-Dichlorochlorid in 1,2-Chloronitritochlorid in neutraler Lsg. ist die Folge der bekannten leichten Umwandlung des 1,6- in 1,2-Dichlorochlorid unter denselben Umständen; die Ueberführung der 1,2-Dinitritosalze in 1,6-Dichlorochlorid bei Gegenwart von Mineralsäuren ist bedingt durch die ausserordentlich rasche Umlagerung des 1,2- zu 1,6-Dichlorochlorid in mineralsaurer Lsg. In saurer Lsg. sind überhaupt die 1,6-Verbindungen die bei Weitem stabileren und auf diesen Umstand ist ohne Zweifel die Entstehung der 1,6-Chlorodinitritosalze aus 1,2-Dinitritosalzen durch successive Einwirkung von HNO_3 und HCl zurückzuführen. Diesem Stabilitätsverhältnisse schreibt es auch Werner zu, dass bisher die labilen 1,2-Chloronitritotetramminsalze nicht aufgefunden wurden.

Die beobachteten Umlagerungen scheinen Werner bei Annahme räumlicher Isomerie um so leichter verständlich, als sich Cis- und Transisomere der organischen Chemie ganz analog verhalten.

Werner fasst schliesslich das Ergebniss seiner Untersuchung wie folgt zusammen:

1. Die Isomerie der Dinitritosalze ist unabhängig von der Gegenwart der Aethylendiaminmoleküle, weil die entsprechenden Ammoniakverbindungen dieselbe Isomerie zeigen.

2. Die Isomerie der Dinitritodiäthylendiaminkobaltsalze muss dieselbe Ursache haben wie die der Dichlorodiäthylendiaminkobaltsalze, weil aus den 1,2-Dichlorosalzen fast ausschliesslich 1,2-Dinitrito- und aus den 1,6-Dichloroverbindungen selbst in neutraler Lsg. bis 60 % die 1,6-Dinitritosalze gebildet werden.

3. Aus 1 und 2 folgt, dass die Isomerie der Dichlorodiäthylendiaminsalze nicht durch die Gegenwart der Aethylendiaminmoleküle bedingt sein kann.

Diese drei Folgerungen führen zum Resultat, dass die Ursache der vorliegenden Isomerie unabhängig sein muss von der speziellen Konstitution des Aethylendiamins und der Nitritogruppen, d. h. dass überhaupt keine Konstitutionsisomerie vorliegt.

Es bleibt somit als einzige Erklärungsmöglichkeit die Annahme von Konfigurationsisomerie zur Verfügung; für deren bildliche Darstellung gewähren die Oktaëderformeln, welche in diesem Falle auch im Sinne von Cis- und Transisomerie gedeutet werden können, einen prägnanten Ausdruck.

Nomenklatur. Werner (Z. anorg. Ch. **14**, 21) schlägt eine Nomenklatur der Kobaltammoniakverbindungen vor, welche bis auf die Bezeichnung der Isomeren eigentlich bloss aus der konsequenten Anwendung der Prinzipien der bereits bestehenden Namengebung hervorgeht. Die wesentlichsten Gesichtspunkte sind hierbei folgende:

1. Alle Namen, welche aus der Farbe der Verbindungen abgeleitet erscheinen, sind auszuschliessen.

2. Die Namen werden gebildet durch Aneinanderreihen der die Verbindung zusammensetzenden Atome und Atomgruppen.

3. Alle Atome oder Atomgruppen, deren Verhalten darauf schliessen lässt, dass sie mit dem Metallatom zu einem komplexen Radikal gehören, werden (mit dem Suffix o) **vor** den Namen des Metalls gestellt und zwar zuerst die Säurereste, dann die dem NH_3 ähnlich wirkenden Gruppen, hierauf unmittelbar vor den Namen des Metalls die Zahl der Ammoniakmoleküle.

4. Das Ammoniakmolekül wird mit **Ammin** bezeichnet zum Unterschiede von dem organischen **Amin**. Das dem Radikal angehörende Wasser erhält nach dem Vorschlage von Palmaer die Bezeichnung aquo.

5. Alle Atome und Atomgruppen, welche nicht zum komplexen das Metall enthaltenden Radikal gehören, werden **nach** dem Namen des Metalls angeführt.

Hieran schliesst er einen speziellen neuen Vorschlag bezüglich der Bezeichnung der in isomeren Formen auftretenden Verbindungen, welcher aus seinen Ansichten über die Konfiguration der Metall enthaltenden komplexen Radikale hervorgeht. Er bezeichnet die Ecken der die oktaëdrische Vertheilung der Atome und Atomgruppen des Radikals um das zentrale Metallatom andeutenden Figur mit Zahlen und verwendet diese Zahlen zur Bezeichnung der relativen Stellen, welche die betreffenden Atome und Reste im Komplexe einnehmen.

Werner's Vorschläge führen bei jenen Verbindungen, in deren komplexem Radikal nur ein dreiwerthiges Co-Atom enthalten ist, den einfachen Kobaltamminen, zu nachstehenden Bezeichnungen.

I. Verbindungen mit dreiwerthigem positivem Radikal.

Neue Namen	Formel	Alte Namen
Hexamminkobaltisalze	$[Co(NH_3)_6]X_3$	Luteokobaltsalze.
Triäthylendiamin-kobaltisalze	$[Co\{(NH_2)_2C_2H_4\}_3]X_3$	Aethylendiaminluteo-kobaltsalze.
Aquopentamminkobalti-salze	$[OH_2 . Co . (NH_3)_5]X_3$	Roseokobaltsalze.
Diaquotetramminkobalti-salze	$[(OH_2)_2 . Co . (NH_3)_4]X_3$	Tetramminroseokobalt-salze.
Triaquotriamminkobalti-salze	$[(OH_2)_3 . Co . (NH_3)_3]X_3$	Triamminroseokobalt-salze.
Tetraaquodiammin-kobaltisalze	$[(OH_2)_4 . Co . (NH_3)_2]X_3$	Diamminroseokobalt-salze.
Diaquodiäthylendiamin-kobaltisalze	$[(OH_2)_2 . Co\{(NH_2)_2C_2H_4\}_2]X_3$	Diäthylendiaminroseo-kobaltsalze.

II. Verbindungen mit zweiwerthigem positivem Radikal.

Chloropentammin-kobaltisalze	$[Cl . Co . (NH_3)_5]X_2$	Chloropurpureokobalt-salze.
Bromopentammin-kobaltisalze	$[Br . Co . (NH_3)_5]X_2$	Bromopurpureokobalt-salze.
Nitratopentammin-kobaltisalze	$[NO_3 . Co(NH_3)_5]X_2$	Nitratopurpureokobalt-salze.
Nitritopentammin-kobaltisalze	$[NO_2 . Co(NH_3)_5]X_2$	Xanthokobaltsalze.
Chloroaquotetrammin-kobaltisalze	$\left[{}^{Cl}_{OH_2}Co(NH_3)_4\right]X_2$	Chloropurpureotetram-minkobaltsalze.
Chlorodiäthylendiamin-amminkobaltisalze	$\left[Cl . Co {}^{NH_3}_{\{(NH_2)_2C_2H_4\}_2}\right]X_2$	Amminäthylendiammin-chloropurpureosalze.
Bromoaquotetrammin-kobaltisalze	$\left[{}^{Br}_{OH_2}Co(NH_3)_4\right]X_2$	Bromopurpureotetram-minkobaltsalze.
Nitratoaquotetrammin-kobaltisalze	$\left[{}^{NO_3}_{OH_2}Co(NH_3)_4\right]X_2$	Nitratopurpureotetram-minkobaltsalze.
Nitritoaquotetrammin-kobaltisalze	$\left[{}^{NO_2}_{OH_2}Co(NH_3)_4\right]X_2$	Aquoxanthokobaltsalze.
Chlorodiaquotriammin-kobaltisalze	$\left[{}^{Cl}_{(OH_2)_2}Co(NH_3)_3\right]X_2$	Chloropurpureotriam-minkobaltsalze.
Chlorotriaquodiammin-kobaltisalze	$\left[{}^{Cl}_{(OH_2)_3}Co(NH_3)_2\right]X_2$	Chloropurpureodiam-minkobaltsalze.

III. Verbindungen mit einwerthigem positivem Radikal.

Neue Namen	Formel	Alte Namen
Sulfatopentammin-kobaltisalze	$[SO_4 . Co(NH_3)_5]X$	Sulfatopurpureokobalt-salze.
1,6-Dichlorotetrammin-kobaltisalze	$[Cl_2 . Co(NH_3)_4]X$	Dichloropraseokobalt-salze.
1,6-Dichlorodiäthylen-diaminkobaltisalze .	$[Cl_2 . Co . \{(NH_2)_2C_2H_4\}_2]X$	Aethylendiamindichlo-ropraseokobaltsalze.
1,2-Dichlorodiäthylen-diaminkobaltisalze .	$[Cl_2 . Co . \{(NH_2)_2C_2H_4\}_2]X$	Aethylendiamindichlo-rovioleokobaltsalze.
1,6-Dibromodiäthylen-diaminkobaltisalze .	$[Br_2 . Co \{(NH_2)_2C_2H_4\}_2]X$	Aethylendiamindibromo-praseokobaltsalze.
1,2-Dibromotetrammin-kobaltisalze	$[Br_2 . Co . (NH_3)_4]X$	Dibrompraseokobalt-salze.
1,6-Dinitritotetrammin-kobaltisalze	$[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]X$	Croceokobaltsalze.
1,2-Dinitritotetrammin-kobaltisalze	$[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]X$	Flavokobaltsalze.
1,2-Karbonatotetram-minkobaltisalze . .	$[CO_3 . Co . (NH_3)_4]X$	Karbonatotetrammin-kobaltsalze.
Oxalopentamminkobalti-salze	$[C_2O_4 . Co . (NH_3)_5]X$	Pentamminoxalopur-pureokobaltsalze.
1,2-Oxalotetrammin-kobaltisalze	$[C_2O_4 . Co(NH_3)_4]X$	Tetramminoxalopur-pureokobaltsalze.
1,6-Dichloroaquotriam-minkobaltisalze . .	$\left[\begin{matrix}Cl_2 .\\ OH_2 .\end{matrix} Co(NH_3)_3\right]X$	Dichrosalz.
1,6-Dichlorodiaquodiam-minkobaltisalze . .	$\left[\begin{matrix}Cl_2 .\\ (OH_2)_2 .\end{matrix} Co . (NH_3)_2\right]X$	Dichlorodiamminpraseo-kobaltsalze.

IV. Nichtdissociirende Verbindungen.

1, 2, 4-Trinitritotriam-minkobalt	$(NO_2)_3 . Co . (NH_3)_3$	Triamminkobaltnitrit von Gibbs.
1, 2, 3-Trinitritotriam-minkobalt	"	Triamminkobaltnitrit von Erdmann.
Trinitratotriammin-kobalt	$(NO_3)_3 . Co . (NH_3)_3$	Triamminkobaltnitrat.
Karbonatodi-karbonato-triamminkobalt . .	$CO_3 . Co . (NH_3)_3 . CO_3 . (NH_3)_3 . Co . CO_3$	Triamminkobaltkarbo-nat.
Oxalodidinitritodiammin-kobalt	$(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4 . (NH_3)_2 . Co(NO_2)_2$	Normales Nitrodiammin-kobaltoxalat.

Bezüglich der in vorstehender Tabelle gebrauchten Formel des Oxalodi-dinitritodiamminkobalts bemerkt Jörgensen (Z. anorg. Ch. **14**, 413), dass sie sich dem Werner'schen Systeme nur dann einfügt, wenn in derselben C_2O_4 vierwerthig angenommen wird, dass sie eine falsche Vorstellung von der durch die chemische Untersuchung klargelegten Konstitution der Verbindung gibt, und endlich dass es bei der vollkommenen Unlöslichkeit der Substanz in H_2O ausgeschlossen sei, den Nachweis zu erbringen, dass sie unfähig sei elektrolytisch gespalten zu werden.

V. Verbindungen mit einwerthigem negativem Kobaltiakradikal.

Neuer Name	Formel	Alter Name
Dinitritooxalodiammin-kobaltisaures Kalium	$\left[(NO_2)_2 . Co \begin{matrix} . (NH_3)_2 \\ . C_2O_4 \end{matrix}\right] K + H_2O$	Dinitrodiamminkobalt-oxalsaures Kalium.
Tetranitritodiammin-kobaltisaures Kalium	$[(NO_2)_4 . Co . (NH_3)_2]X$	Kaliumdiamminkobalt-nitrit.
Hexanitritokobaltisaures Kalium	$[Co(NO_2)_6]K_3$	Kaliumkobaltnitrit.
Hexacyanokobaltisaures Kalium	$[Co(CN)_6]K_3$	Kobalticyankalium.

Von der in Werner's Nomenklatur vorgeschlagenen Bezeichnung isomerer Kobaltamminverbindungen mit Zahlen räth Jörgensen (Z. anorg. Ch. **14**, 414) (allerdings vor Publikation von Werner's Untersuchungen über die isomeren Dinitritodiäthylendiamminkobaltisalze) ab, weil sie nur in Werner's System eine Bedeutung habe, und auch weil sie mit Rücksicht auf die von ihm erwiesene Nichtexistenz einer Praseo- und Violeoreihe unter den Kobaltiaken und die von ihm nachgewiesene Identität der angeblich isomeren Triamminkobaltnitrite ganz überflüssig sei. Gegen die anderen Vorschläge verhält er sich nicht ablehnend. Doch findet er Namen wie Oxalodinitritodiamminkobalt und dinitrito-oxalodiamminkobaltisaures Kalium theils zu schwerfällig, theils dem chemischen Verhalten der zugehörigen Verbindungen nicht oder nicht vollständig entsprechend und zieht der Kürze halber „Nitro“ dem „Nitrito“ vor.

Einfache Kobaltammine, im Kation bloss 1 Co-At. enthaltend.

Hexamminkobaltisalze $[Co(NH_3)_6]X_3$. Charakteristische Reaktionen zeigen die Hexamminkobaltisalze mit verd. HNO_3, $Na_4P_2O_7$, Na_2HgCl_4 und einem Gemenge von verd. H_2SO_4 und H_2PtCl_6 (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 457).

Chlorid $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Während früher Jörgensen (III, 456) bei der Darstellung der Hexamminkobaltisalze vom Nitrat dieser Reihe ausgegangen ist, empfiehlt er jetzt (Z. anorg. Ch. **17**, 453) als geeig-

netstes Ausgangsmaterial das gegenwärtig fast rein und billig käufliche Chloropentamminkobaltichlorid. Je 10 g davon werden mit 100 ccm NH_3 von 20 % und 8 g NH_4Cl in Sodawasserflaschen mit Siemens-schem Patentverschluss (oder mit gut überbundenem Kautschukstöpsel) durch 5 Stunden im kochenden Wasserbade erh. Nach je 1 Stunde werden mit Hülfe einer langen Tiegelzange die Flaschen geschüttelt, um das sich auf dem Boden festsetzende Salz in der Flüss. zu vertheilen. Nach Erkalten im Wasserbade wird das feste Salz mit Hülfe eines reinen Eisendrahtes und der ammoniakalischen Mutterlauge aus der Flasche gebracht und das aus Hexamminchlorid, etwas unangegriffenem Chloropentamminchlorid, NH_4Cl, NH_3, H_2O und etwas gelöstem Aquopentamminchlorid bestehende Gemenge in den Zug gestellt, bis nach etwa 24 Stunden der Geruch nach NH_3 fast ganz verschwunden ist, mit H_2O auf 300—400 ccm verd., mit 50 ccm konz. HCl versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erh. Hierbei wird alles entstandene Aquopentamminchlorid in Chloropentamminchlorid umgewandelt. Wird jetzt noch 1/2 Vol. konz. HCl zugefügt, nach Abkühlen unter dem Wasserstrahl filtr. und der Niederschlag zur Entfernung des NH_4Cl einigemal mit 20%iger HCl gewaschen, so bleibt auf dem Filter ein Gemenge von Hexamminchlorid und Chloropentamminchlorid. Dieses wird auf dem Filter mit kaltem H_2O behandelt, bis das Waschwasser nur schwach, aber rein gelb abläuft. So bleibt das gesammte Chloropentamminchlorid ungelöst. Aus dem Filtrate wird durch absatzweisen Zusatz von 1 Vol. konz. HCl unter Umschwenken und durch Abkühlen das Hexamminchlorid ausgeschieden. Ausbeute 10 g. Das Präparat enthält nur sehr wenig Chloropentamminchlorid und Spuren von Aquopentamminchlorid. Von diesen Verunreinigungen wird es durch Umkryst. aus Ammoniakwasser leicht befreit. Dabei wandelt sich das Chloropentamminchlorid in Aquopentamminchlorid um, und dieses bleibt in den Mutterlaugen (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **19,** 79).

Hexamminchlorid wird auf Aquopentamminchlorid geprüft, indem man es in ammoniakalischer Lsg. mit Ammoniumoxalat fällt. Das Filtrat darf bloss einen Stich ins Gelbliche zeigen. Röthlicher Ton deutet auf die erwähnte Verunreinigung (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17,** 457).

Die molekulare Leitfähigkeit ist die eines quaternären Elektrolyten:

v	125	250	500	1000	2000 L.
μ bei 25° (i. Mittel)	345,2	382,2	411,2	431,6	451,4

(A. Werner und A. Miolati, O. **14,** 511). — Der van't Hoff'sche Koeffizient i beträgt, auf kryoskopischem Wege ermittelt, 3,91—4,19 (A. Werner und Ch. Herty, O. **38,** 352).

Bromid $Co(NH_3)_6Br$. Molekulare elektrische Leitfähigkeit bei 25°: $\mu_{250} = 378$, $\mu_{2000} = 442{,}2$ (A. Werner und A. Miolati, O. **12,** 35).

Hydrofluorid $[Co(NH_3)_6]Fl_6H_3$, aus Hexamminkobaltikarbonat durch überschüssige HFl oder aus $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ durch HFl + AgFl. Orangegelbe Kryst., llösl. in H_2O; verliert bei 105° 3HFl. Der Rückstand ist wlösl. in H_2O und wird durch warmes H_2O zerlegt in Kobaltioxyd und das Hexamminhydrofluorid. Durch Einwirkung der

Lsgn. verschiedener säurebildender Oxyde in HFl auf $[Co(NH_3)_6]Fl_6H_3$ erhält man als gelbe Niederschläge, welche aus wässeriger HFl kryst. werden können:

Hexamminkobaltifluoborat $[Co(NH_3)_6]Fl_3 . 3BFl_3 . HFl$,

Hexamminkobaltifluosilikat $[Co(NH_3)_6]Fl_3 . 2SiFl_4$,

Hexamminkobaltifluotitanat $2[Co(NH_3)_6]Fl_3 . 3TiFl_4 2HFl$,

Hexamminkobaltifluooxymolybdat $[Co(NH_3)_6]Fl_3 . 2MoO_2Fl_2$,

Hexamminkobaltioxyuranat, wahrscheinlich $[Co(NH_3)_6]Fl_3 . 2UO_2Fl_2$, und

Hexamminkobaltioxyvanadat $2[Co(NH_3)_6]Fl_3 . 5VO_2Fl . 7HFl$.

Diese Reihe von Fluoriden zeigt deutlich die Analogie der Hexamminkobaltisalze mit den Alkalisalzen. Diese Analogie besteht auch in Bezug auf die elektrolytische Dissociation und die Löslichkeit (Miolati und Rossi, Atti R. A. L. [5] **5**, II, 183, 223).

Norm. Sulfat $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$. Bequeme Darstellung aus dem Chlorid: 5 g, in heissem H_2O gelöst, mit 50 ccm H_2SO_4 von 21%, sodann bei 60° mit 25 ccm Alk. von 95% versetzt, erwärmt bis zur klaren Lsg., liefern nach 24stündigem Stehen Cl-haltiges saures Sulfat, mit 95%igem Alk. zu waschen. Dieses, in 50 ccm H_2O + 50 ccm verd. H_2SO_4 heiss gelöst und sofort in Antheilen mit 15—20 ccm Alk. versetzt, liefert nach Erkalten reines saures Sulfat. Die heisse wässerige Lsg. des letzteren scheidet auf Zusatz von Alk. das norm. Sulfat ab, mit Alk. zu waschen und aus heissem H_2O umzukryst. (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 457).

Saures Sulfat $[Co(NH_3)_6]^{SO_4}_{SO_4H}$, siehe das vorstehende Salz.

Sulfat-Persulfat $[Co(NH_3)_6]_2{}^{(SO_4)_2}_{S_2O_8}$ scheidet sich innerhalb 24 Stunden als gelber Niederschlag von Tafeln in tiefrother Flüss. aus, wenn man eine Flasche, angefüllt mit einer Lsg. von 10 g kryst. Kobaltsulfat in 50 ccm warmem H_2O + 50 ccm NH_3 von 20% + 10 g käuflichen $(NH_4)_2S_2O_8$, mit hydraulischem Verschluss in kaltes H_2O stellt. Wird durch Umkryst. aus kochendem H_2SO_4-haltigem H_2O gereinigt. Weit schwerer lösl. als das Sulfat. 1 Thl. löst sich in 641 Thln. H_2O von 18° und in mehr als 100 Thln. bei 100° (unter Zusatz einiger Tropfen H_2SO_4). Rhombische, häufig sechsseitige Tafeln. Gibt beim Kochen mit HCl Cl aus (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 459).

Nitrat $Co(NH_3)_6NO_3$ wird jetzt am leichtesten aus der Lsg. des Chlorids durch Fällen mit verd. HNO_3 erhalten. Mit verd. HNO_3 Cl-frei, mit Alk. säurefrei zu waschen.

Das Ansteigen der mol.-elektr. Leitfähigkeit bei 25° mit der Verd. von μ_{128} 329,7 auf μ_{2048} 413,4 zeigt eine geringe hydrolytische Zersetzung an (Werner und Miolati, O. **21**, 237).

Hexamminkobalti-Kobaltinitrit $Co(NH_3)_6 . Co(NO_2)_6$. 2 g Hexamminchlorid, gelöst in 500 ccm kalten H_2O, werden mit 30 ccm einer Lsg. von $Co(NO_2)_6Na_3$ (mit 1,7 g Co in 100 ccm) gefällt. Gelber

pulveriger Niederschlag, unter dem Mikroskope kleine, farnkrautähnliche Aggregate, häufig zu Kreuzen und Sternen verwachsen. Fast unlösl. in kaltem H_2O. Empirisch gleich zusammengesetzt mit Erdmann's Triamminkobaltnitrit (Trinitritotriamminkobalt) $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$, jedoch damit nicht identisch. Gibt mit Tl_2SO_4 die charakteristische Kobaltinitritreaktion, mit kalter halbverd. HCl unter Entwickelung von salpetriger Säure und Lsg. eines Theiles des Co Hexamminchlorid (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 177). Die elektrische Leitfähigkeit ist wegen zu geringer Löslichkeit nicht bestimmbar (Werner und Miolati, O. **14**, 513).

Aquopentamminkobaltisalze (Roseokobaltsalze) $[H_2O . Co(NH_3)_5]X_3$. Zur Darstellung der Aquopentamminkobaltsalze ist nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **17**, 460) ein bequemes Ausgangsmaterial das Aquopentamminkobaltioxalat (siehe dieses S. 840).

Die Aquopentamminsalze geben charakteristische Reaktionen mit $Na_4P_2O_7$ in neutraler Lsg., H_2PtCl_6 + verd. H_2SO_4, $K_3Fe(CN)_6$ in schwach salzsaurer Lsg.

Bezüglich Nichtexistenz von isomeren Aquopentamminsalzen siehe S. 817.

Chlorid $[H_2O . Co . (NH_3)_5]Cl_3$. 10 g reines Oxalat werden mit 10 ccm H_2O befeuchtet, durch 50 ccm norm. HCl in Lsg. gebracht, unter Eiskühlung mit 100 ccm konz. HCl versetzt, die Ausscheidung an der Pumpe mit halbkonz. HCl oxalsäurefrei, mit Alk. säurefrei gewaschen. Ausbeute 95—96% der Theorie (Jörgensen l. c. 461). Die Aenderung der mol.-elektr. Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung von $\mu_{128} = 330{,}6$ bis $\mu_{2048} = 410{,}4$ bei 25° zeigt eine geringe hydrolytische Zersetzung an (Werner und Miolati, O. **21**, 237).

Sulfat $[H_2OCo(NH_3)_5]_2(SO_4)_3 + 3H_2O$. Rein aus dem gereinigten Oxalat. Man befeuchtet 10 g davon mit 30 ccm H_2O, löst in 70 ccm verd. H_2SO_4 und fällt die Verbindung aus dieser Lsg. durch antheilweisen Zusatz von 100 ccm Alk. von 95%. Löst sich in 94,6 Thln. H_2O von 17,2° (Jörgensen l. c. 462; daselbst auch Darstellung von weniger reinem Salz aus käuflichem Chloropentamminchlorid).

Aquopentamminkobaltisulfit $[Co(NH_3)_5H_2O]_2(SO_3)_3 + H_2O$, identisch mit dem Pentamminroseosulfit von Vortmann und Magdeburg (III, 448), entsteht sehr oft neben $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]NH_4$ in lebhaft glänzenden braungelben, sechsseitigen, anscheinend monosymmetrischen Blättchen und kann vom Hauptprodukte infolge seiner grösseren Löslichkeit in heissem Ammoniakwasser leicht getrennt werden. Wird auch aus $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]NH_4$ durch mehrwöchentliches Digeriren mit einer ammoniakalischen Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ bei 30° erhalten werden, während bei höherer T. die Verbindung $Co_2(NH_3)_9 . H_2O . (SO_3)_3 + 2HO_2$ entsteht. Endlich bildet Karbonatotetramminchlorid bei mehrtägigem Digeriren mit ammoniakalischer Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$ das Aquopentamminsulfit neben dem schwerer lösl. Sulfitoaquotetramminkobaltiammoniumsulfit $Co(NH_3)_4 . H_2O . SO_3 . SO_3 . NH_4 + 2H_2O$. Von den Prismen dieser Verbindung wird dekantirt und die braungelbe Lsg. bis zur Trübung mit Alk. versetzt, worauf sie im Verlaufe mehrerer Stunden das Aquopentamminsalz ausscheidet. Kaltes H_2O löst mit

gelber, heisses viel leichter mit röthlichbrauner Farbe, beim Kochen erfolgt bräunliche Ausscheidung. Rauchende HCl bildet im Verlaufe von 12 Stunden ein röthliches Krystallpulver, vermuthlich Tetrammin-roseochlorid; konz. H_2SO_4 löst mit rubinrother Farbe. Lsg. von Na_2CO_3 wirkt bei gew. T. auf das Salz nicht, 10%ige Natronlauge im Laufe von mehreren Stunden ein wenig zersetzend. $TlNO_3$ gibt keine Reaktion auf schweflige Säure. $AgNO_3$ liefert nach 12 Stunden amorphe Produkte (Hofmann und Reinsch, Z. anorg. Ch. **16,** 387).

Oxalat $[H_2OCo(NH_3)_5]_2(C_2O_4)_3 + 4H_2O$. Man erh. 10 g feingepulvertes Chloropentamminchlorid mit 75 ccm H_2O und 50 ccm NH_3 von 10% in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyerkolben auf (nicht in) einem Wasserbade, filtr. die tiefrothe Flüss. von einer Spur Kobaltoxyd ab, übersättigt nach Abkühlen ganz schwach mit Oxalsäure und vollendet die Fällung des Oxalats mit Ammoniumoxalatlsg. Nach einigem Stehen Dekantiren, Absaugen, Waschen mit H_2O, bis das Filtr. nach reichlichem Zusatz von HNO_3 mit $AgNO_3$ keine Fällung gibt, Endwaschen mit Alk. Ausbeute 11,8—12,4 g. Zur Befreiung von zumeist beigemengtem Hexamminoxalat löst man 20 g des Produktes in der Kälte in 150 ccm NH_3 von 2%, wäscht das ungelöst bleibende Hexamminoxalat mit 20—30 ccm derselben NH_3 und scheidet das reine Aquopentamminoxalat aus dem Filtr. durch Oxalsäure in sehr geringem Ueberschusse aus. Verlust 5% des Ausgangsmaterials (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17,** 461).

Oxalat-Platinchlorid $\left[H_2OCo(NH_3)_5\right]_2\begin{matrix}C_2O_4\\(PtCl_6)_2\end{matrix} + 6H_2O$, aus kalt bereiteter Lsg. von 1 g Roseooxalat in 40 ccm von ¼ ges. Lsg. von Oxalsäure durch Zusatz von 1 MG. Natriumplatinchlorid auf 1 AG. Co. Rothgelber Niederschlag parallel verwachsener Nadeln (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **11,** 427).

Diaquotetramminkobaltisalze (Tetramminroseokobaltsalze) $[(H_2O)_2Co(NH_3)_4]X_3$.

Basisches Diaquotetramminkobaltisulfat $\left[(H_2O)_2Co(NH_3)_4\right]\begin{matrix}OH\\SO_4\end{matrix}$. 3 g Chloroaquotriammin- oder Diaquotetramminkobaltisulfat, gelöst in 50 ccm normalem NH_3 (wenn nöthig, filtr.), werden mit 100 bezw. mit 75 ccm Alk. von 95% in Antheilen versetzt; der hierdurch entstandene krystallin. Niederschlag wird sofort von der Flüss. getrennt und mit einer Mischung von 1 Vol. H_2O und 2 Vol. Alk., bezw. 1 Vol. H_2O und 1 Vol. Alk. schliesslich mit Alk. gewaschen. Ausbeute 2,6 bis 2,7 bezw. 2,1 g. Rothe, glänzende mikr. rhombische Tafeln, meist schlecht ausgebildet. Verliert neben H_2SO_4 nur Spuren, bei 100° 1½ Mol. H_2O, hierbei in das Anhydrosalz $\mathbf{O\{H_2OCo(NH_3)_4SO_4\}_2}$ übergehend. Letzteres nimmt neben H_2O oder an der gewöhnlichen Luft wieder 1 Mol. H_2O auf entsprechend der Bildung eines **Hydroxyloaquotetramminsulfats** $\left[\begin{matrix}HO\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]SO_4$ (?). Jedenfalls ist das durch diese Wasseraufnahme entstandene Produkt vom ursprünglichen basischen Diaquotetramminsulfat ganz verschieden.

Das nicht erh. gewesene Salz ist ziemlich, wenn auch nicht leicht lösl. in H_2O. Die Lsg. ist roth und schwach alkalisch. Beim Stehen färbt sie sich braunviolett und scheidet anhydrobasisches Tetrammindiaquodiamminkobaltisulfat aus (siehe S. 890). Löst sich leicht in salzsaurem H_2O. Diese Lsg. gibt die für Diaquotetramminsalze charakteristischen Reaktionen mit Na_2PtCl_6 und $K_3Co(CN)_6$. Geht durch halbkonz. HCl nach anfänglichem schwachem Erwärmen innerhalb 24 Stunden fast quantitativ in Chloroaquotetramminchlorid über. Hingegen ist die durch Aufnahme von H_2O aus dem entwässerten basischen Diaquotetramminsulfat entstandene Verbindung in H_2O ganz unlösl. (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **16,** 184).

Von ***Triaquotriamminkobaltisalzen*** $[(H_2O)_3Co(NH_3)_3]X_3$ ist, und zwar bloss als Lsg., nur das Chlorid und vielleicht das Nitrat bekannt (siehe S. 870 u. 880).

Chloropentamminkobaltisalze (Chloropurpureokobaltsalze) $[ClCo(NH_3)_5]X_2$ geben charakteristische Reaktionen mit verd. HCl H_2PtCl_6, H_2SiFl_6.

Chlorid $[ClCo(NH_3)_5]Cl_2$. Sowohl das käufliche als das nach Sörensen (Z. anorg. Ch. **5,** 369) dargestellte enthält etwas Hexamminchlorid. Behufs Entfernung desselben werden 20 g des Chlorids in der S. 840, 2. Abs. angegebenen Weise in 250 ccm 2%igem NH_3 gelöst, das Filtr. mit 100 ccm einer 4%igen Lsg. von $Na_4P_2O_7$ und 700 ccm konz. NH_3 versetzt. Nach gutem Umrühren und zweitägigem Stehen wird vom ausgeschiedenen Natriumhexamminkobaltipyrophosphat filtr. und das im Filtr. befindliche basische Aquopentamminchlorid durch Zusatz starker HCl, Erwärmen und Abkühlen als Chloropentamminchlorid zur Abscheidung gebracht (Jörgensen und Sörensen, Z. anorg. Ch. **19,** 79; daselbst auch Nachweis des Hexamminsalzes im Chloropentamminsalze durch $Na_4P_2O_7 + NH_3$). — 1 Thl. Chlorid löst sich bei 11—12° in 250 Thl. H_2O (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17,** 463).

Die molekulare Leitfähigkeit ist die eines ternären Elektrolyten:

v	250	500	1000	2000 L.
μ bei 25° (Mittel)	236,5	249,2	261,3	274,0

(Werner und Miolati, O. **14,** 511).

Bromid $[Cl . Co . (NH_3)_5]Br_2$. Die Aenderung der elektrischen Leitfähigkeit mit steigender Verdünnung: $\mu_{128} = 232{,}5$, $\mu_{2048} = 275{,}6$ bei 25° zeigt eine geringe hydrolytische Zersetzung an (Werner und Miolati, O. **21,** 237).

Sulfat $[Cl . Co . (NH_3)_5]SO_4$. Die mol.-elektr. Leitfähigkeit nimmt bei 25° zwischen den Verdünnungen 64 und 2048 von 218,8 bis 284,8 zu, was einen theilweisen Uebergang in Aquopentamminsalz anzeigt (Werner und Miolati, O. **21,** 237).

Nitrat $[Cl . Co . (NH_3)_5](NO_3)_2$. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit nimmt zwischen den Verdünnungen 64 und 2048 bei 25° von 191,09 bis 232,6 zu (Werner und Miolati, O. **21,** 236), d. h. es findet theilweise Hydratisirung statt.

Bromopentamminkobaltisalze geben charakteristische Reaktionen mit verd. HNO_3 und mit H_2PtCl_6.

Das **Bromid** $[BrCo(NH_3)_5]Br_2$ ist am leichtesten aus Aquopentamminoxalat (5 g) durch 1stündiges Kochen mit HBr (15 ccm H_2O + 25 ccm dest. HBr) zu erhalten. Lauwarm Filtr., Waschen mit halbverd. dest. HBr bis oxalsäurefrei, schliesslich mit Alk. 1 Thl. Salz löst sich bei 16° in 530 Thln. H_2O (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 463).

Sulfitopentamminkobaltisalze $[SO_3Co(NH_3)_5]X$ oder $[so_3Co(NH_3)_5]X . so_3$. In den Sulfitokobaltiaken ist wahrscheinlich Co direkt an S gebunden. Die komplizirte Zusammensetzung der meisten Sulfitokobaltiammine hält Werner vorläufig ab, sie zur Diskussion der Konstitution der Kobaltbasen heranzuziehen.

Chlorid $[SO_3Co(NH_3)_5]Cl$, aus dem zugehörigen normalen Sulfit durch konz. HCl. Wird durch Lösen in möglichst wenig warmem H_2O und Fällen mit etwas HCl und Alk. gereinigt. Schön kryst. braunes Salz, llösl. in H_2O, daraus durch HCl oder Alk. fällbar. Die wässerige Lsg. zersetzt sich bald unter Rothfärbung, rascher, schliesslich unter Blaugrünfärbung, auf Zusatz grösserer Mengen HCl. Doppelsalze mit H_2PtCl_6 und $HAuCl_4$ nicht darstellbar. Durch $NaHSO_3$ entsteht das Doppelsalz $[SO_3Co(NH_3)_5]_2SO_3 . 2Na_2SO_3 + H_2O$. Durch konz. HCl wird aus der gepulverten Substanz $[SO_3Co(NH_3)_5]Cl . HCl = [HSO_3Co(NH_3)_5]Cl_2$ unter Karmoisinrothfärbung gebildet. Letztere wird durch H_2O sehr leicht zersetzt; ist jedoch gegen absol. Alk. beständig (Werner und Grüger).

Bromid $[SO_3Co(NH_3)_5]Br$ entsteht analog dem Chlorid. Diesem sehr ähnlich (Werner und Grüger).

Nitrat $[SO_3Co(NH_3)_5]NO_3$, aus dem Sulfit durch HNO_3. Durch Fällung der wässerigen Lsg. mit Alk. zu reinigen. Auch aus dem Chlorid durch $AgNO_3$. Kleine braune Kryst., llösl. in H_2O. Die Lsg. leicht zersetzlich (Werner und Grüger).

Sulfit $[SO_3Co(NH_3)_5]_2SO_3 + 2H_2O$. Die Kobaltlsg., von welcher bei der Darstellung des Sulfits ausgegangen wird, erhält man, indem man 20 g Kobaltkarbonat in der zureichenden Menge verd. HCl in der Wärme löst, zu 100 g Ammoniumkarbonat + 500 ccm H_2O + 250 g konz. NH_3 giesst und durch die violette Mischung 7—8 Stunden lang einen Luftstrom leitet, wobei sie roth wird. 500 ccm dieser Lsg. werden mit 10—12 g festem $NaHSO_3$ versetzt, nach 2—3 Tagen von den grossen Kryst. des disulfitotetramminkobaltsauren Ammoniums (S. 859) abfiltr. und noch weiter stehen gelassen. Nach 3 Tagen beginnt die Kryst. des obigen Salzes aus der braunroth gewordenen Flüss. Diese kann durch Zusatz von Alk. beschleunigt werden. Ist, so dargestellt, immer Na-haltig; wird jedoch Na-frei erhalten durch Ueberführung ins Chlorid, weiterhin (durch Einwirkung von $NaHSO_3$ auf das Chlorid) ins Doppelsalz $(SO_3Co(NH_3)_5)_2SO_3 . 2Na_2SO_3 + H_2O$ und Fällung der ammoniakalischen Lsg. des letzteren mit Alk. In der Na-haltigen Form braune tafelförmige Kryst., in der reinen Form sehr kleine von diesen anscheinend verschiedene Kryställchen. Ziemlich llösl. in warmem H_2O. Wird durch Säuren unter Entwickelung von SO_2 in die zugehörigen Salze, durch konz. H_2SO_4 und HCl in Chloro-

pentamminchlorid übergeführt (Werner und Grüger, Z. anorg. Ch. **16**, 403).

$[SO_3Co(NH_3)_5]_2SO_3 \cdot 2Na_2SO_3 + H_2O$ oder

$$\begin{array}{l} SO_3Na \\ / \\ Co(NH_3)_5 \cdot SO_3Na \\ \quad \quad \quad \quad \quad \searrow SO_3 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \nearrow \\ Co(NH_3)_5 \cdot SO_3Na \\ \backslash \\ SO_3Na \end{array}$$

aus der Lsg. des Chlorids durch Zusatz von $NaHSO_3$ bis zur Hellgelbfärbung und Zusatz von wenig Alk. Hellgelbe, goldglänzende Blättchen, llösl. in H_2O. In Lsg. ziemlich haltbar; zersetzt sich im trockenen Zustande an der Luft unter Braunfärbung. Geht durch Lösen in NH_3-haltigem H_2O und Zusatz von Alk. in das norm. Sulfit über (Werner und Grüger).

Sulfatopentamminkobaltisalze $[SO_4Co(NH_3)_5]X$[1]. Die wichtigsten Reagentien: H_2PtCl_6, $Na_2S_2O_6$ (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 464). — Aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit der Salze $[SO_4 \cdot Co \cdot (NH_3)_5]Br$, $[SO_4 \cdot Co \cdot (NH_3)_5]NO_3$, $[SO_4 \cdot Co \cdot (NH_3)_5]_2SO_4$ ergibt sich, dass die Sulfatopentamminkobaltsalze $[SO_4 \cdot Co \cdot (NH_3)_5]X$ elektrolytisch zu $SO_4 \cdot Co \cdot (NH_3)_5$ und X dissociirt werden. Durch das relativ starke Ansteigen der Werthe mit zunehmender Verdünnung ($\mu_{1024} - \mu_{32} = 34{,}9$ beim Bromid und 22,97 beim Nitrat bei 25°) wird es wahrscheinlich gemacht, dass das Ion $SO_4 \cdot Co \cdot (NH_3)_5$ sich mit der Verdünnung zum Aquopentamminion $OH_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_5$ hydratisirt. Zahlen im Originale (Werner und Miolati. O. **21**, 234 u. 235). — Bezüglich der an dieser Stelle von Werner für die Sulfatopentamminsalze aufgestellten Formeln $\left[\begin{array}{l} CoOSO_3 \\ \quad (NH_3)_5 \end{array}\right]X$ oder $\left[Co\begin{array}{l} O - SO_2 - O \\ (NH_3)_5 \end{array}\right]X$ bemerkt Jörgensen (Z. anorg. Ch. **14**, 413), dass sie sich nicht wesentlich von der seinigen $SO_2\begin{array}{l} \cdot O \cdot NH_3 \\ \quad | \\ O \cdot Co(NH_3)_4 \end{array}$ unterscheiden, aber mit Werner's System nicht (die zweite) oder nur unter der Annahme vereinbar seien, dass SO_4 einwerthig fungire.

Nitritopentamminkobaltisalze (Xantho- und Isoxanthosalze) $[NO_2Co(NH_3)_5]X_2$. Ausser den bisher als Xanthosalze bekannten Verbindungen dieser Reihe existirt nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5**, 172) eine Reihe isomerer Salze. Ihr Entdecker erklärt (Z. anorg. Ch. **19**, 149) die Isomerie der Xantho- und Isoxanthosalze durch die Formeln

$$ON{-}O{-}Co{<}\begin{array}{l}(NH_3)_4X \\ NH_3X\end{array} \quad \text{und} \quad O_2N{-}Co{<}\begin{array}{l}(NH_3)_4X \\ NH_3X\end{array}$$

Isoxantho- Xanthosalze

d. h. er betrachtet die Isoxanthosalze als Nitrito-, die Xanthosalze als Nitropentamminsalze. Als beweisend für die Richtigkeit dieser An-

[1]) oder $\left[SO_4Co(NH_3)_5\right]^{SO_4}_{X}$.

nahme sieht er an, dass Isoxanthochlorid schon nach ganz schwachem Erh. mit normaler H_2SO_4 unter Entwickelung von N_2O_3 in Aquopentamminsulfat, und in gleicher Weise durch die Einwirkung von HCl in Aquopentamminchlorid übergeht, während die Xanthosalze sich als weit beständiger erwiesen haben. Jörgensen gebraucht die Bezeichnungen Nitropentamminkobaltsalze oder Xanthosalze und Nitritopentamminkabaltsalze oder Isoxanthosalze. Da Werner die Xanthosalze als Nitritopentamminsalze bezeichnet, werden hier, um Missverständnissen vorzubeugen, die Namen Xantho- und Isoxanthosalze verwendet.

Die nachstehenden **Xanthosalze** geben charakteristische Reaktionen mit $(NH_4)_2C_2O_4$, verd. HNO_3, K_2PtCl_6, $K_3Fe(CN)_6$ in äusserst schwach ammoniakalischer Lsg. (siehe Chlorid).

Chlorid $[NO_2Co(NH_3)_5]Cl_2$. Bequem und ergiebig ist die Darstellung aus Isoxanthochlorid (S. 845), aber auch aus Chloropentamminchlorid. Man löst 20 g des letzteren unter häufigem Umschwenken auf kochendem Wasserbade in einem mit Uhrglas bedeckten Erlenmeyerkolben in 200 ccm H_2O + 50 ccm 10%igem NH_3, säuert das abgekühlte Filtr. schwach mit HCl an und erh. mit 25 g $NaNO_2$ bis zur vollständigen Lsg. des anfänglich entstandenen rothen Niederschlags, setzt zur erkalteten tief braungelben Flüss. ohne Rücksicht auf die reichlich ausgeschiedenen Kryst. mit Vorsicht 250 ccm konz. HCl hinzu, saugt nach Erkalten ab, wäscht erst mit halbkonz. HCl, schliesslich mit Alk. Ausbeute 19 g = 91—92% der Theorie. 1 Thl. löst sich bei 14° in 40,2, bei 21,1° in 39,2 Thln. H_2O (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 463).

Reaktionen ausser den oben angedeuteten: Gesättigte, ungefähr 2%ige Lsgn. liefern mit je 2 Vol. verd. HNO_3, halbverd. HCl, halbverd. HBr Xanthonitrat, -chlorid, -bromid in vollständiger Fällung als orangegelbe oktaëdrisch-krystallinische Niederschläge, mit H_2SiFl_6 fast sogleich glänzend krystallinischen Niederschlag, rhomboidale Tafeln, mit $HAuCl_4$ beim Stehen makroskopische gelbbraune Nadeln, mit $HgCl_2$ deutliche hellledergelbe Nadeln, mit Natriumdithionat, $Na_2S_2O_6$, reichlichen gelben Niederschlag deutlicher Nadeln, mit K_2CrO_4 vollständige zitronengelbe Fällung, unter dem Mikroskope krummlinige, farnkrautähnliche Aggregate sehr kleiner, fast quadratischer Tafeln, mit $(NH_4)_2C_2O_4$ sehr bald und vollständig eine gelbe Fällung rektangulärer, fast immer hohlmeisselförmig ausgekehlter Tafeln mit häufig hervortretenden Diagonalen, mit $K_4Fe(CN)_6$ nach Zusatz eines Tropfens NH_3 schön rothen Niederschlag schräg abgeschnittener oder durch ein Doma begrenzter Prismen, oft zu schiefen Kreuzen oder zu Sternen verwachsen, mit festem KJ sofort dunkelgelben Niederschlag schiefer Oktaëder, mit KJ_3 bald einen dunkelkantharidengrünglänzenden Niederschlag mikroskopischer dichroitischer Prismen (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 169).

Die molekulare elektrische Leitfähigkeit ist die eines ternären Elektrolyten:

v	250	500	1000	2000 L.
μ bei 25° (i. Mittel)	229,4	239,6	246,4	251,7

(Werner und Miolati, O. **14**, 512).

Der van't Hoff'sche Koeffizient i ergibt sich aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung mit 2,91—3,08 (A. Werner und Ch. Herty, O. **38**, 352).

Normales Sulfat $[NO_2 . Co . (NH_3)_5]SO_4$, **saures Sulfat** $4[NO_2 . Co . (NH_3)_5SO_4] . 3H_2SO_4$ (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 169).

Nitrat $[NO_2Co(NH_3)_5](NO_3)_2$ entsteht aus normalem Dinitrodiamminkobaltoxalat durch ³/₄stündiges Erh. mit NH_4NO_3, NH_3 und H_2O (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **11**, 453), auch aus dem Chlorid durch Fällen mit HNO_3 (Jörgensen, ibid. 464).

Xanthokobalt-Kobaltidnitrit $[NO_2 . Co . (NH_3)_5]_3[Co(NO_2)_6]_2$ oder $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ aus kalt gesättigter Lsg. von Xanthochlorid durch $Co(NO_2)_6Na_3$. Gelbbrauner mikrokrystallinischer Niederschlag schief abgeschnittener Nadeln, häufig hohlmeisselförmig ausgekehlt oder zu zerklüfteten Zwillingen parallel verwachsen u. s. w. Nicht so schwer in kaltem H_2O lösl. wie das analoge Luteosalz, mit dem es empirisch gleich zusammengesetzt ist. Gibt mit Tl_2SO_4 die Kobaltidreaktion, mit kalter halbverd. HCl Xanthochlorid (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 178). Molekulare elektrische Leitfähigkeit bei 25° bei einer Verd. von 2000 L. 572,7, von 4000 L. 652,6 und 562,4, der Grössenordnung nach etwa für einen quinternären Elektrolyten passend. Doch sind die Bestimmungen nicht einwandsfrei, weil das Salz sich in wässeriger Lsg. sehr rasch unter Bildung von salpetriger Säure zersetzt, während gleichzeitig die Leitfähigkeit rasch zunimmt (Werner und Miolati, O. **14**, 514).

Platindoppelsalz $[NO_2 . Co . (NH_3)_5]PtCl_6$, welches Gibbs und Genth (III, 440) mit 1 Mol. H_2O erhalten haben (?), sowie das $6H_2O$ enthaltende **Ferrocyanid** (l. c. 413, Fussnote) und das wasserfreie **Silikofluorid** siehe Jörgensen (J. pr. [2] **34**, 416).

Die **Isoxanthosalze** sind bisher bloss durch das nachstehende Chlorid vertreten.

Chlorid $[NO_2 . Co . (NH_3)_5] . Cl_2$ (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 172): 10 g käufliches fast ganz reines Chloropurpureokobaltchlorid, $[Cl . Co . (NH_3)_5]Cl_2$, werden in einer Kochflasche über offener Flamme unter Umschütteln in 150 ccm H_2O und 25 ccm 10⁰/₀igem NH_3 vollständig gelöst, die karmoisinrothe, nun Pentaminroseochlorid enthaltende Lsg. von einer Spur abgeschiedenen schwarzen Kobaltoxyds abfiltr., vollständig abgekühlt, so genau wie möglich mit verd. HCl neutralisirt, in der Flüss. 10 g kryst. $NaNO_2$ gelöst und etwa 10 ccm halbverd. HCl zugefügt. Hierbei scheidet sich die Verbindung als chamoisrother feinpulveriger Niederschlag, unter dem Mikroskop kleine Sterne oder gezahnte Nadeln, aus. Das Produkt wird nach einigen Stunden abgesaugt, mit kaltem H_2O und Alk. gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 9—9,5 g.

Lösl. in 400 Thln. H_2O. Bei längerem Stehen unter H_2O nimmt die Löslichkeit bis auf 1 : 50 zu, indem sich die Substanz allmählich vollständig in das Xanthochlorid umwandelt. Auch an der trockenen Verbindung vollzieht sich diese Umwandlung im Laufe einiger Wochen. Rascher erfolgt sie durch Erwärmen für sich oder mit H_2O. So rasch, dass sich aus ihr in bequemster und ausgiebigster Weise das Xanthochlorid darstellen lässt, indem man 1 Thl. derselben mit 10 Thln. H_2O und einigen Tropfen NH_3 bis zur Auflösung erw. und 10 Thle. konz. HCl hinzufügt. Das sich nun ausscheidende Xanthochlorid wiegt nach

Waschen mil Alk. lufttrocken ebensoviel als das Isoxanthochlorid. Dieses und das Xanthochlorid unterscheiden sich ausser im Aussehen der Kryst., der Farbe und der Löslichkeit durch nachstehende Reaktionen.

Das Isoxanthokobaltchlorid gibt mit Kaliumplatinchlorür beim Umrühren einen fast scharlachrothen Niederschlag, unter dem Mikroskope rektanguläre Prismen, mitunter quadratische Tafeln, meist nicht gut ausgebildet; mit H_2PtCl_6 sofort hochrothen Niederschlag, rhombische, fast quadratische Tafeln; mit $K_2Cr_2O_7$ sehr bald orangefarbigen ziemlich voluminösen Niederschlag, breite unregelmässig ausgebildete Blätter; mit Kaliumdiamminkobaltnitrit $Co(NH_3)_2(NO_2)_4K$ einen körnig-krystallinischen, schwefelantimonfarbigen Niederschlag, nicht gut ausgebildete gezahnte Nadeln; mit festem NH_4NO_3 eine fast vollständige hoch- bis scharlachrothe Fällung mikroskopischer oktaëdrischer Kryst. Der erst nach längerer Zeit durch H_2SiFl_6 entstehende Niederschlag ist Xanthokobaltfluorsilikat. Aehnlich ist das Verhalten gegen $(NH_4)_2C_2O_4$ und gegen $HgCl_2$.

Hingegen liefert Xanthokobaltchlorid mit den gleichen Reagentien in derselben Reihenfolge: sofort einen chamoisfarbigen nadelig-kryst. Niederschlag, unter dem Mikroskope federförmige Aggregate; sofort ledergelben Niederschlag, Aggregate rhombischer Tafeln, oft gezahnte Nadeln; zitronengelben Niederschlag, krummlinige, farnkrautähnliche Aggregate sehr kleiner fast quadratischer Tafeln.

Die molekulare elektrische Leitfähigkeit ist die eines ternären Elektrolyten, jedoch merklich kleiner als die des Xanthokobaltchlorids:

v	125	250	500	1000	2000 L.
μ bei 25° (i. Mittel)	223,5	239,1	252,6	258,4	269,4

(Werner und Miolati, O. **14**, 512).

Nitratopentamminkobaltsalze $[NO_3Co(NH_3)_5]X_2$ geben charakteristische Reaktionen mit verd. HCl und in neutraler Lsg. mit $Na_2S_2O_6$ (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 463).

Chlorid $[NO_3Co(NH_3)_5]Cl_2$. Das molekulare Leitungsvermögen ist das eines ternären Elektrolyten:

v	125	250	500	1000	2000 L.
μ bei 25° (i. Mittel)	219,6	233,6	247,5	261,4	285,2

Nach 24 Stunden ergaben sich merklich höhere Werthe, für $v = 250$, μ im Mittel = 290,2. Hieraus ist auf einen Uebergang des Purpureosalzes in das Aquosalz innerhalb der Lsg. zu schliessen (Werner und Miolati, O. **14**, 511).

Bromid $[NO_3Co(NH_3)_5]Br_2$. Die elektrische Leitfähigkeit der wässerigen Lsg. nimmt bei 25° sehr rasch zu infolge Hydratisirung des Salzes. Aus demselben Grunde werden auch wenig übereinstimmende Werthe erhalten. Bei 25° wurde gefunden:

v	125	250	500	1000	2000 L.
μ_1	246,3	271,5	288,1	303,4	316,6
μ_2	—	263,4	280,0	302,2	315,7
μ i. Mittel	—	270,9	288,1	303,8	316,6
μ nach 24 Stdn.	—	309,5	—	—	—

Werner und Miolati, O. **14**, 512).

Nitrat $[NO_3Co(NH_3)_5]NO_3$. Aus Aquotetramminnitrat durch mehrstündiges Erh. auf 100° (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 463).

Nitratopentamminkobalt-Kobaltinitrit $[NO_3 . Co(NH_3)_5]_3[Co(NO_2)_6]_2 + 2H_2O$, hochrother krystallinischer Niederschlag aus kalt ges. Lsg. des Nitratopurpureonitrats und Natriumkobaltidnitrit. Unter dem Mikroskop an beiden Enden geklüftete Nädelchen. Wenig lösl. in H_2O. Löst sich in der Wärme in essigsaurem H_2O unter gleichzeitiger Umwandlung in Xanthokobalt-Kobaltidnitrit (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 175).

Oxalopentamminkobaltisalze (Pentamminoxalopurpureokobaltsalze), nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **11**, 418)

$$C_2O_4 \begin{matrix} .\,NH_3 \\ | \\ .\,Co(NH_3)_4X \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left[C_2O_4Co(NH_3)_5\right]^{C_2O_4}_{X},$$

bilden eine Reihe von Verbindungen, welche vollkommen analog sind den früher von Jörgensen dargestellten Sulfatopurpureokobaltsalzen (III, 438). Obzwar in ihnen der Oxalsäurerest gleichzeitig an NH_3 und direkt an Co gebunden ist, liefern sie mit Ca-Salzen kein Calciumoxalat. Einige dieser Salze entstehen beim Kochen der Aquopentamminsalze mit Oxalsäurelsg., andere durch Fällung der durch Kochen von Aquopentamminoxalat mit Oxalsäurelsg. erhaltenen Lsg. mittelst verschiedener Säuren. Sie sind sehr geneigt, saure Salze zu bilden, welche Jörgensen als $HC_2O_4 . Co \begin{matrix} .\,NH_3X \\ .\,(NH_3)_4X \end{matrix}$ auffassen möchte. Die sauren Salze geben nur unvollständig freie Säure ab, wenn ihre wässerigen Lsgn. durch Alk. gefällt werden; durch NH_3 werden sie in die zugehörigen neutralen Salze umgewandelt.

Saures Chlorid $C_2O_4 . Co . (NH_3)_5 . Cl . HCl$, darzustellen wie das saure Bromid, jedoch unter Anwendung von 10 ccm konz. HCl und 50 ccm Alk. von 95%. Gelbrothe, mikr. kurze Prismen (Jörgensen l. c.).

Chloroplatinat $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_5]_2 . PtCl_6 + 2H_2O$ wird aus den Lsgn. aller Salze der Reihe, der der Jodide und Bromide nach vorhergehendem Schütteln mit AgCl in annähernd berechneter Menge gefällt. Röthlich-chamoisfarbiger Niederschlag mikr., flacher, spitzer Nadeln mit konvexen Seiten, häufig zu Rosetten vereinigt (Jörgensen l. c.).

Saures Bromid $C_2O_4 . Co . (NH_3)_5 . Br . HBr$, aus warm bereiteter, jedoch völlig abgekühlter Lsg. von 4 g Roseooxalat und 0,4 g Oxalsäure in 25 ccm H_2O durch Zusatz von 5 ccm HBr von 30% und 15 ccm Alk. in kleinen Antheilen und Intervallen von einigen Minuten 24stündiges Stehenlassen u. s. w. Fast scharlachrother Niederschlag mikroskopischer, flacher durch ein Doma zugeschärfter Prismen, mitunter Rhombenoktaëder. Ziemlich leicht und mit stark saurer Reaktion lösl. in H_2O (Jörgensen).

Normales Bromid $C_2O_4 . Co . (NH_3)_5 . Br . 1\frac{1}{2} H_2O$, aus der Lsg. des sauren Bromids durch Neutralisiren mit ganz verd. NH_3 und Zusatz von Alk. Rosenrother, voluminöser Niederschlag sehr kleiner,

schief abgeschnittener, oft an beiden Enden zerklüfteter Nadeln. Leicht lösl. in H_2O mit der Farbe des sauren Sulfats (Jörgensen).

Saures Jodid $C_2O_4Co(NH_3)_5J . HJ$ wird durch 10 ccm 25%iger HJ aus der warm bereiteten, jedoch abgekühlten Lsg. von 4 g Roseooxalat und 0,4 g Oxalsäure in 25 ccm H_2O fast sofort als gelbrother, glänzend krystallinischer Niederschlag, Nadeln oder auch Oktaëder, gefällt. Wird im Lichte unter Bräunung zersetzt (Jörgensen).

Normales Jodid $C_2O_4 . Co . (NH_3)_5J + 1^1/_2 H_2O$, aus der Lsg. des sauren Jodids durch Neutralisiren mit sehr verd. NH_3. Allmählich krystallinisch werdender, fast zinnoberrother Niederschlag, mikr. sehr schief abgeschnittene dicke Prismen, häufig zu Kreuzen und Sternen verwachsen (Jörgensen).

Saures Sulfat $C_2O_4 . Co . (NH_3)_5 . SO_4H + H_2O$. a) 5 g Aquopentamminsulfat mit 5 g Oxalsäure werden in 50 ccm warmem H_2O gelöst, filtr. und im Becherglase auf dem Wasserbade bis 25 ccm eingedampft. Während 24 Stunden erfolgt Ausscheidung einer blättrigen ziegelrothen Krystallmasse, welche mit Alkohol von 95% bis zum klaren Dekantat gespült, mit absolutem Alk. bis zu oxalsäurefreiem Filtrat gewaschen und neben H_2SO_4 getrocknet wird. Ausbeute 3,6 g. Enthält (falls erst in der Kälte auskrystallisirend?) mitunter auch 2 Mol. H_2O. b) Entsteht auch als voluminöser, blättrig-krystallinischer, rosachamois gefärter Niederschlag auf absatzweisen Zusatz von 160 ccm Alk. von 95% zu einer Mischung von 100 ccm kalt bereiteter 1%iger Lsg. des sauren Oxalats und 10 ccm verd. H_2SO_4. c) In bester Ausbeute (1,1 g statt theoret. 1,17) durch Lösen von 1 g Aquopentamminoxalat und 0,4 g Oxalsäure in 25 ccm siedendem H_2O, Erkaltenlassen, Zusatz von 5 ccm verd. H_2SO_4 und dann in kleinen Antheilen 50 bis 60 ccm Alk. von 95%. Ist identisch mit einer von Gibbs und Genth (Researches of the ammoniocobalt bases, pag. 32, Washington 1856, Smithsonian contribut.) beschriebenen Verbindung gleicher Zusammensetzung.

Das bei 95° getrocknete Salz gibt dieselben Reaktionen wie das lufttrockene. Wird durch halbkonz. HCl und HBr beim Erwärmen und darauffolgenden Abkühlen quantitativ in Chloropentamminchlorid, bezw. Bromopentamminbromid, durch kalte konz. HBr in saures Oxalopentamminbromid übergeführt. Löst sich in etwa 100 Thln. kaltem H_2O; die Lsg. reagirt sauer und wird nicht durch Calciumacetat, wohl aber reichlich durch $BaCl_2$ nach Zusatz von HCl gefällt. Verhalten gegen verschiedene Reagentien siehe Original.

Normales Sulfat $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_5]_2SO_4 + 3H_2O$, aus kalt ges. Lsg. des sauren Sulfats durch Neutralisiren mit sehr verd. NH_3, Fällen mit halbem Vol. in kleinen Antheilen zugesetzten Alk., Waschen erst mit 50%igem, dann mit abs. Alk. Ausbeute 75% des sauren Salzes. Rosenrother Niederschlag mikr., feiner Nadeln. Ist identisch mit jenem Salze, für welches Gibbs und Genth (l. c.) irrthümlich die Zusammensetzung $Co_2 . (NH_3)_{10} . SO_4 . C_2O_4 + 7H_2O$ in Anspruch genommen haben (Jörgensen).

Saures Nitrat $C_2O_4 . Co . (NH_3)_5 . NO_3 . HNO_3$, aus der warm bereiteten, völlig abgekühlten Lsg. von 1 g Aquopentamminnitrat und

0,4 g Oxalsäure in 25 ccm H_2O durch Zusatz von 10 ccm HNO_3 vom SG. 1,264 bei 15° als reichlicher rosenrother Niederschlag äusserst feiner Nadeln. Ausbeute 1 g (Jörgensen).

Saures Oxalat $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_5]_2C_2O_4 . 4C_2O_4H_2$, aus 4 g Aquopentamminoxalat und 3,1 g Oxalsäure durch ³/₄stündiges Erh. in einer Eprouvette im Wasserbade, Erkaltenlassen mit dem Bade, Umrühren der übersättigten Lsg. nach 12 Stunden, Waschen des abgesaugten Salzes mit absol. Alk., Trocknen neben H_2SO_4. Hochrothe, dünne sechsseitige Tafeln. Identisch mit dem von Gibbs (Proc. Amer. Acad. of arts and sc. **11,** 21) als $Co_2(NH_3)_{10}(C_2O_4)_3 . 4C_2O_4H_2$ angesprochenen und als saures Roseooxalat angesehenen Salze.

Normales Oxalat $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_5]_2C_2O_4$ entsteht in relativ geringer Menge aus der bei Darstellung des sauren Oxalats abfallenden Mutterlauge durch Zusatz von NH_3 in geringem Ueberschusse. Fast hochrother Niederschlag mikrosk. Oktaëder.

Chloroaquotetramminkobaltisalze (Chloropurpureotetramminkobaltsalze) $\left[{Cl \atop H_2O}Co(NH_3)_4\right]X_2$.

Chlorid $\left[{Cl \atop H_2O}Co(NH_3)_4\right]Cl_2$. Die von Jörgensen (Z. anorg. Ch. **17,** 465) neuerdings besonders empfohlene Darstellung siehe III, 422. Charakteristische Reaktionen der kalt ges. frisch dargestellten Lsg.: 1 Vol. konz. HCl scheidet beim Stehen das Chlorid fast quantitativ ab; 1 Vol. verd. HNO_3 erzeugt bei starkem Reiben mit dem Glasstabe bald einen kryst., violetten Niederschlag des Chloronitrats, $(NH_4)SO_4$ (1 : 5) beim Schütteln das violette Chlorosulfat, meist in rhomboidalen Tafeln; $K_2Cr_2O_7$ fällt graubraun pulverig; H_2SiFl_6 gibt rothvioletten Niederschlag rhomboidaler Tafeln, $HgCl_2$ im Ueberschusse beim Reiben lilafarbigen Niederschlag mikr. Nadeln und Rosetten, Na_2HPO_4 erst Trübung, beim Stehen hochrothen Niederschlag mikr. vier- und sechsseitiger Sterne, $(NH_4)_2C_2O_4$ beim Reiben mit dem Glasstabe blauviolette, nach Stehen fast vollständige Fällung mikr. dicker sechsseitiger Tafeln oder kurzer hexagonaler Prismen. $Na_2S_2O_6$ und K_2PtCl_4 fällen nicht (Jörgensen l. c.).

Sulfat $\left[{Cl \atop H_2O}Co(NH_3)_4\right]SO_4$. Eine Lsg. des Chlorids, wie sie zur Darstellung des Nitrats dient (S. 850), wird mit 80 ccm $(NH_4)_2SO_4$-Lsg. (1 : 5) versetzt. Nach 24 Stunden kühlen Stehens wird filtr., mit eiskaltem H_2O, schliesslich mit Alk. gewaschen. Schön glänzender violetter Niederschlag rhombischer Tafeln. Ausbeute 92 % des Chlorids (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17,** 467). — Ein Sulfat derselben Zusammensetzung scheidet sich freiwillig oder rascher beim Erw. aus der konz. wässerigen Lsg. des Dichlorotetramminsulfats in rothvioletten Blättchen aus. Löst sich in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe. Die wässerige Lsg. liefert mit konz. HCl Chloroaquotetramminchlorid $\left[{Cl . \atop OH_2 .}Co . (NH_3)_4\right]Cl_2$ (Werner und Klein, Z. anorg. Ch. **14,** 32).

Das so entstandene Sulfat ist identisch mit Jörgensen's durch $(NH_4)_2SO_4$ aus jenem Chloroaquotetramminchlorid gewonnenen Salze, welches er aus Karbonatotetramminkobaltchlorid erhalten hat.

Nitrat $\left[{Cl \atop H_2O}Co(NH_3)_4\right](NO_3)_2$. Die Lsg. von 10 g des Chlorids in 350 ccm H_2O + 5 ccm verd. HNO_3 (hergestellt durch Verreiben mit immer neuen Antheilen der Mischung von H_2O und Säure und Dekantiren durchs Filter, bis alles mit Ausnahme einer Spur Praseochlorid gelöst ist) wird mit 75 ccm HNO_3 vom SG. 1,4 versetzt, in kaltes H_2O eingestellt, stark mit einem Glasstabe gerieben. Schön violetter Niederschlag, unter dem Mikr. vielerlei rhombische Formen zeigend. Liefert, auf 100° durch 24—48 Stunden erh., wobei Schwärzung eintritt, dann fraktionirt mit kaltem H_2O ausgezogen, etwas Chloroaquotetramminchlorid, über 50 % Nitratopentamminchlorid und 1/8 des Co als schwarzes Kobaltoxyd (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 466).

Die mit der Zeit ansteigende molekulare elektrische Leitfähigkeit und ihr Maximalwerth deuten darauf hin, dass das Chloroaquotetramminkobaltchlorid $\left[{Cl \,.\atop OH_2\,.}\ Co\,.\,(NH_3)_4\right]Cl_2$ und das Nitratoaquotetrammin-kobaltnitrat $\left[{NO_3\,.\atop OH_2\,.}\ Co(NH_3)_4\right](NO_3)_2$ in ihren wässerigen Lsgn. bei 25° zu den entsprechenden Diaquosalzen $[(OH_2)_2\,.\,Co\,.\,(NH_3)_4]X_3$ hydratisirt werden. Als Wanderungsgeschwindigkeit des Ions

$$[(OH_2)_2\,.\,Co(NH_3)_4]^{III}$$

ergibt sich aus dem Chlorid 71,2, dem Nitrat 72,6. Sonstige Zahlen im Originale (Werner und Miolati, O. **21**, 235, 236).

Sulfitoaquotetramminkobaltisalze $\left[{SO_3 \atop H_2O}Co(NH_3)_4\right]{SO_3 \atop X}$.

Rhodanid $\left[{SO_3 \atop H_2O}Co(NH_3)_4\right]{SO_3 \atop SCN} + H_2O$. $[SO_3Co(NH_3)_4]SO_3NH_4$ (siehe S. 851) wird mit einer Lsg. von NH_4SCN mehrere Stunden bei 40° digerirt. Die entstandene rothbraune Lsg. scheidet auf Zusatz von Alk. das Salz in dünnen tetragonalen Krystallblättern von bräunlichgelbem Bronzeglanze aus. Löst sich in H_2O mit gelblicher Farbe, beim Kochen unter Zersetzung und geht durch rauchende HCl in Praseochlorid über. Wird von konz. H_2SO_4 mit bräunlichrother, nach einigen Stunden violett werdender Farbe gelöst. Geht durch Schütteln mit Ag_2O und H_2O in AgNCS und $[\mathbf{Co(NH_3)_4\,.\,H_2O\,.\,SO_3}]\mathbf{OH} + 2H_2O$ über, welches aus dem Filtr. vom AgNCS durch Alk. als anfangs amorphes, nach kurzer Zeit krystallinisch werdendes röthlichgelbes Produkt ausgeschieden wird. Durch Digestion mit verd. Lsg. von KCN in geringem Ueberschusse wird das Rhodanid in das Cyanid $[\mathbf{Co(NH_3)_4\,.\,H_2O\,.\,SO_3}]\mathbf{CN} + \mathbf{H_2O}$ übergeführt, dessen CN durch $AgNO_3$ gefällt wird (Hofmann und Reinsch, Z. anorg. Ch. **16**, 384).

Sehr bemerkenswerth ist die Umwandlung des Cyanids durch kalte rauchende HCl in **Cyanoaquotetramminkobaltichlorid** $[Co(NH_3)_4H_2O\,.\,CN]Cl_2$, in welchem das Cl_2, aber nicht das CN durch $AgNO_3$ fällbar ist (Hofmann und Reinsch l. c. **16**, 391).

Nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **19,** 116) ist dieses Salz und seine Analogen als $SO_3 \begin{array}{l} .OH_2 \\ | \\ .Co(NH_3)_4X \end{array}$ anzusehen.

Sulfitoaquotetramminkobaltiammoniumsulfit $\left[\begin{array}{l} SO_3 \\ H_2O \end{array} Co(NH_3)_4\right]\begin{array}{l} SO_3 \\ SO_3NH_4 \end{array}$ $+ 2H_2O$ (Hofmann und Reinsch, Z. anorg. Ch. **16,** 393) aus Karbonatotetramminkobaltichlorid durch mehrtägige Digestion mit ammoniakalischer Lsg. von $(NH_4)_2SO_3$.

Nitritoaquotetramminkobaltisalze (Aquoxanthosalze)

$$\left[\begin{array}{l} H_2O \\ NO_2 \end{array} Co(NH_3)_4\right]X_2.$$

Basisches Nitritoaquotetramminkobaltchlorid $\left[\begin{array}{l} H_2O\,. \\ NO_2\,. \end{array} Co(NH_3)_4\right]\begin{array}{l} .OH \\ .Cl \end{array}$ aus dem Chloronitrotetramminkobaltchlorid beim Stehen mit verd. NH_3 im geschlossenen Gefässe, Waschen des tiefzinnoberrothen Produktes mit wenig kaltem H_2O und Trocknen an der Luft. Mikroskopische Prismen, theils schief, theils gerade abgeschnitten, theils durch ein Doma begrenzt. Ziemlich leicht mit intensiv gelbrother Farbe und mit alkalischer Reaktion in H_2O lösl. Es ist bemerkenswerth, dass die beiden Cl-Atome des ursprünglichen Chlorids sich ungleich verhalten: das eine, welches Jörgensen durch Vermittelung des H_2O an Co gebunden annimmt, reagirt bereits gegen wässeriges NH_3, das andere, nach Jörgensen durch $(NH_3)_4$ an Co gebundene nur gegen feuchtes Ag_2O (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **7,** 295).

Chlorid $\left[\begin{array}{l} H_2O\,. \\ NO_2\,. \end{array} Co\,.\,(NH_3)_4\right]Cl_2$ aus 1 Thl. des wasserfreien Chlorids durch Lösen in 12 Thln. warmen H_2O und einigen Tropfen Essigsäure und Stehenlassen neben H_2SO_4. Rothe rhombische Tafeln. Das lufttrockene Salz verliert sein H_2O bei gew. T. neben H_2SO_4. Geht durch konz. HCl in wasserfreies Chlornitritotetramminchlorid über. Lösl. in 62 Thln. kalten H_2O, llösl. in heissem H_2O. Die kalt ges. Lsg. zeigt folgende Reaktionen: 2 Vol. konz. HCl fällen das wasserfreie Chlorid, 2 Vol. dest. HBr fällen fast vollständig rothbraune, schwach dichroitische, rhombische Tafeln des **Nitritoaquotetramminbromids** $\left[\begin{array}{l} H_2O\,. \\ NO_2\,. \end{array} Co(NH_3)_4\right]Br_2$, verd. HNO_3 fast vollständig braungelbes oktaëdrisches **Nitritoaquotetramminnitrat** $\left[\begin{array}{l} H_2O\,. \\ NO_2\,. \end{array} Co(NH_3)_4\right](NO_3)_2$, verd. H_2SO_4 oder eine Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ fast vollständig in mikroskopischen, braungelben, schlecht ausgebildeten rhombischen Tafeln das **Nitritoaquotetramminsulfat** $\left[\begin{array}{l} H_2O\,. \\ NO_2\,. \end{array} Co(NH_3)_4\right]SO_4$, K_2PtCl_4 beim Umrühren bald dunkelrothe, gerade abgeschnittene Prismen des **Chloroplatinits** $\left[\begin{array}{l} H_2O\,. \\ NO_2\,. \end{array} Co\,.\,(NH_3)_4\right].PtCl_4$, Natriumgoldchlorid beim Umrühren dunkelzinnoberrothe kurze, flache, schief abgeschnittene Prismen des **Chloraurats**

$\left[\begin{matrix}H_2O \cdot \\ NO_2 \cdot\end{matrix} Co . (NH_3)_4\right]AuCl_5$, Ammoniumoxalat sehr bald vollständig einen pulverigen, bräunlichrothen Niederschlag (mikrosk. quadr. Tafeln) des **Oxalats** $\left[\begin{matrix}H_2O \cdot \\ NO_2 \cdot\end{matrix} Co . (NH_3)_4\right]C_2O_4$, Ammoniumdiamminkobaltnitrit orangerothe mikrosk. Tafeln des Doppelsalzes $\left[\begin{matrix}H_2O \cdot \\ NO_2 \cdot\end{matrix} Co . (NH_3)_4\right] [(NO_2)_4 . Co . (NH_3)_2]$, welche Verbindungen alle im Originale genauer beschrieben werden. $HgCl_2$ scheidet im Lichte bald Hg_2Cl_2, Na_2PtCl_6 erst nach längerem Stehen und auch dann nnr höchst unvollständig Aggregate gezahnter Nadeln, H_2PtCl_6 nichts, K_2CrO_4 orangegelbe glänzende Blättchen ab, innerhalb 24 Stunden in einen dichteren dunkelrothen Niederschlag rektangulärer Tafeln mit abgeschnittenen Ecken übergehend. Natriumdithionat fällt beim Umrühren ziemlich schnell und nach einigem Stehen annähernd vollständig einen gelbbraunen Niederschlag mikroskopischer Prismen, Tafeln und ganz dünner Nadeln, KJ_3 braune, dichroitische, farrenkrautähnlich verwachsene Nadeln, $K_4Fe(CN)_6$ amorph graubraun. Na_2HPO_4, $Na_2P_2O_7$, H_2SiFl_6 erzeugen keine Fällungen.

Nitrat $\left[\begin{matrix}H_2O \\ NO_2\end{matrix} Co(NH_3)_4\right](NO_3)_2$. Aus dem Chlorid durch verd. HNO_3. Oder man erh. 10 g Croceosulfat mit 100 ccm HNO_3 von etwa 33 % im Wasserbade bis zur reichlichen Entwickelung von salpetriger Säure und lässt unter zeitweiligem Umrühren mit dem Wasserbade erkalten. Der entstandene gelbbraune Niederschlag, unter dem Mikr. anscheinend reguläre Oktaëder, wird nach 24 Stunden mit 1 Vol. verd. HNO_3 + 1 Vol. H_2O von H_2SO_4, dann mit Alk. von HNO_3 befreit (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 467).

Der van't Hoff'sche Koeffizient i aus der molekularen Gefrierpunktsdepression beträgt 3,08—3,04 (A. Werner und Ch. Herty, O. **38**, 352).

Cyanoaquotetramminkobaltisalze $\left[\begin{matrix}CN \\ H_2O\end{matrix} Co(NH_3)_4\right]X_2$.

Chlorid $\left[\begin{matrix}CN \\ H_2O\end{matrix} Co(NH_3)_4\right]Cl_2$ siehe S. 850.

Chlorodiaquotriamminkobaltisalze $\left[\begin{matrix}Cl \\ (H_2O)_2\end{matrix} Co(NH_3)_3\right]X_2$.

Chlorid siehe S. 954.

Violettrothes Sulfat $\left[\begin{matrix}Cl \\ (H_2O)_2\end{matrix} Co(NH_3)_3\right]SO_4$ scheidet sich bei mehrstündigem Stehen einer kalt bereiteten 20%igen Lsg. des sauren Dichrokobaltsulfats als violettrothe Krystalldruse aus, welche zerquetscht und mit 50%igem Alk. gewaschen wird. Rhombische Tafeln, isomorph mit dem Chloroaquotetraminsulfat (Tetramminchloropurpureosulfat, III, 423). Liefert mit halbkonz. HCl innerhalb 24 Stunden Dichrochlorid. Beim Stehen einer verdünnteren Lsg. des sauren Dichrosulfats entstehen allmählich gelbe Prismen (Triaquotriamminsulfat?) (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **14**, 421).

Wird nach Werner (Z. anorg. Ch. **15**, 156) als schwarzviolette Krystallkruste erhalten, wenn man eine bei Wasserbadwärme bereitete

Lsg. des sauern Dichrokobaltsulfats im Vakuum über H_2SO_4 stehen lässt, oder in kleinen, glänzenden rein violetten Kryst., wenn man die 14—20%ige Lsg. desselben Salzes mit einigen Tropfen H_2SO_4 versetzt und im Vakuum abdunstet. Bei Zusatz von mehr H_2SO_4 wird neben dem violetten Chlorodiaquotriamminsulfat ursprüngliches Dichrosulfat und ausschliesslich das letztere erhalten, wenn zu 2 Vol. der Lsg. 1 Vol. H_2SO_4 zugesetzt wird. Das violette Sulfat ist kaum merklich lösl. in H_2O. Es kann auch aus dem zugehörigen violetten Chlordiaquotriamminchlorid durch Eintropfen seiner frisch und in der Kälte bereiteten Lsg. in verd. H_2SO_4 erhalten werden.

Chlorid $\left[{(H_2O)_2 \atop Cl}Co(NH_3)_3\right]Cl_2$ aus dem Chlordiaquotriamminsulfat durch wiederholtes Verreiben mit konz. HCl, Absaugen auf Thon nach je 1 Stunde, bis das Produkt keine Reaktion auf H_2SO_4 zeigt, Lösen in H_2O, Einfiltriren in konz. HCl bei 0°, Waschen der Ausscheidung mit Alk., Trocknen neben H_2SO_4. Dunkelviolettes krystallinisches Pulver, in H_2O mit rein violetter Farbe lösl. (Werner, Z. anorg. Ch. **15**, 159).

Blaugraues Sulfat $\left[{Cl \atop (H_2O)_2}Co(NH_3)_3\right]SO_4$. Saures 1,6-Dichloro-2-aquotriamminsulfat (Dichrokobaltsulfat) wird kalt in H_2O gelöst, rasch durch ein Faltenfilter filtr. und die indigblau gewordene Lsg. durch Alk. gefällt. Der sofort abgesaugte röthlichblaugraue, feinpulverige Niederschlag wird neben H_2SO_4 getrocknet. Liefert mit H_2O

Dichrosalz — unbekannt

violettes Sulfat (schwerlöslich) — blaugraues Sulfat (leichtlöslich)

violettes Chlorid — isomeres graublaues Dichrochlorid (?)

eine indigblaue Lsg., aus welcher sich allmählich das isomere, schwerlösl. violette Sulfat krystallinisch ausscheidet (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 156).

Den Uebergang des sauren 1,6-Dichloro-2-aquotriamminkobaltisulfats (sauren Dichrosulfats) in die oben beschriebenen isomeren Sulfate und dieser beim Verreiben mit konz. HCl in ein **violettes Chlorodiaquotriamminchlorid** und ein graublaues Dichloroaquotriamminchlorid (S. 871) veranschaulicht Werner (Z. anorg. Ch. **15,** 149) durch vorstehende räumliche, an der citirten Stelle mit Vorbehalt gegebene Formeln, wobei er annimmt, dass ins Radikal eintretendes H_2O die Orthostellung zu Cl bevorzugt. (Siehe Abbildung S. 853.)

Sulfatodiaquotriamminkobaltisalze $\left[\begin{smallmatrix}(H_2O)_2\\ SO_4\end{smallmatrix}Co(NH_3)_3\right]X$ oder $\left[\begin{smallmatrix}(H_2O)_2\\ SO_4\end{smallmatrix}Co(NH_3)_4\right]\begin{smallmatrix}SO_4\\ X\end{smallmatrix}$.

Sulfat $\left[\begin{smallmatrix}(H_2O)_2\\ SO_4\end{smallmatrix}Co(NH_3)_3\right]SO_4 + H_2O$. Heiss ges. Lsg. von Dichloraquotriamminchlorid wird mit der dem gesammten Cl äquivalenten Menge von Ag_2SO_4 bis zur vollständigen Ausfällung des Cl auf dem Wasserbade erw., aus dem Filtr. des AgCl Ag durch etwas HCl ausgeschieden, die rothviolette Lsg. langsam im Vakuum über H_2SO_4 eingetrocknet, der zähe Trockenrückstand mit H_2O verrieben. Hierbei bleibt das obige Salz als ein rothviolettes Pulver ungelöst zurück, welches abfiltr., mit H_2O gewaschen und getrocknet wird. Die Mutterlauge des Produktes lässt sich durch wiederholtes Eintrocknen u. s. w. vollständig in das unlösl. Sulfat überführen. Vollkommen unlösl. in H_2O, lösl. in konz. HCl, HNO_3, H_2SO_4, aus welchen Lsgn. (durch Alk.?) halbfeste Produkte ausgeschieden werden. Lässt sich durch Verreiben mit konz. HCl in Chlorodiaquotriamminsulfat und durch genügend oftmalige Wiederholung der Operation in Dichloroaquotriamminchlorid überführen (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 161).

Oxalodiaquotriamminkobaltisalze $\left[\begin{smallmatrix}C_2O_4\\ (H_2O)_2\end{smallmatrix}Co(NH_3)_3\right]X$ oder $\left[\begin{smallmatrix}C_2O_4\\ (H_2O)_2\end{smallmatrix}Co(NH_3)_3\right]\begin{smallmatrix}CO_4\\ X\end{smallmatrix}$.

Nitrat $\left[\begin{smallmatrix}C_2O_4\\ (H_2O)_2\end{smallmatrix}Co(NH_3)_3\right]NO_3$. Jörgensen's Oxalochlorotriamminkobalt (S. 882) wird mit einer konz. Lsg. von $AgNO_3$ bei Wasserbad-T. vollständig umgesetzt und das AgCl abfiltr. Aus dem heissen Filtrate scheidet sich das Nitrat in karmoisinrothen Kryst. aus, welche aus wenig H_2O umkryst. reines Produkt in seidigen Nadeln liefern. Wenig in kaltem, leichter in warmem H_2O lösl. (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 162).

Chlorotriaquodiamminkobaltisalze (Chloropurpureodiamminkobaltsalze) $\left[\begin{smallmatrix}Cl\\ (H_2O)_3\end{smallmatrix}Co(NH_3)_2\right]X_2$.

Sulfat $\left[\begin{smallmatrix}Cl\\ (H_2O)_3\end{smallmatrix}Co(NH_3)_2\right]SO_4 + H_2O$, durch Eindunsten der mit einem Tropfen H_2SO_4 versetzten bei gew. T. bereiteten Lsg. des Dichloro-

diaquodiamminbisulfats im Vakuumexsiccator als indigblaue Krystallkrusten, welche mit Alk. gewaschen werden. Ist in H_2O weniger llösl. als das Bisulfat, aus welchem es entstanden. Die wässerige Lsg. ist sofort blau. Aus der Mutterlauge von der Bereitung des blauen Bisulfats scheiden sich grasgrüne Kryst. eines vermuthlichen Sulfatochlorids aus (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 171). Die Bildung des indigblauen Sulfats stellt Werner durch nachstehende räumliche Formeln dar.

$$\left[Cl,\ NH_3,\ OH_2,\ H_2O,\ NH_3,\ Cl \right] SO_4H \longrightarrow \left[Cl,\ H_2O,\ OH_2,\ H_2O,\ NH_3,\ NH_3 \right] SO_4$$

1,6-Dichlorotetramminkobaltisalze (Dichloropraseokobaltsalze $[Cl_2Co(NH_3)_4]X$.

Sämmtliche Salze dieser Reihe zeigen ein mit der Zeit wachsendes elektrisches Leitungsvermögen, woraus hervorgeht, dass bestimmte elektronegative Gruppen, welche unmittelbar nach erfolgter Lsg. nichtelektrolytisch dissociirt sind, nach und nach unter der hydratisirenden Wirkung des H_2O in den Ionenzustand übergehen:

$$[Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_4]X \rightarrow \left[\begin{matrix} Cl \\ OH_2 \end{matrix} : Co \cdot (NH_3)_4\right]^{X}_{Cl} \rightarrow \left[(OH_2)_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_4\right]^{X}_{Cl_2}.$$

Je nach den angewandten Salzen tritt das Ende der Reaktion schon mit der ersten Phase ein, oder es verlaufen beide Phasen neben einander. Das erstere trifft beim Uebergange von $[Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_4]SO_4H$ in $\left[\begin{matrix} Cl \\ OH_2 \end{matrix} : Co \cdot (NH_3)_4\right]SO_4$, das letztere bei den anderen untersuchten Salzen zu, das sind:

$[Cl_2 \cdot Co(NH_3)_4]Br$, $[Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_4]NO_2$, $[Cl_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_4]NO_3$.

Zahlen im Originale (Werner und Miolati, O. **21,** 229—233). Solange sie als solche bestehen, verhalten sich die Praseosalze im weiteren Sinne, d. h. die Salze $[X'_2Co(NH_3)_4]X$ in wässeriger Lsg. nach der Grössenordnung ihrer molekularen elektrischen Leitfähigkeit wie binäre Elektrolyte, entsprechend der oben angegebenen Formel. Dies ist deutlich z. B. beim Karbonatotetramminkobaltbromid $[CO_3 \cdot Co \cdot (NH_3)_4]Br$ wahrzunehmen, dessen μ_{125} bei $25^0 = 98{,}58$ und $\mu_{2000} = 111{,}8$ gefunden wurde.

Das **Chlorid**, aus dem zugehörigen sauren Sulfate durch Waschen mit verd. HCl, bis frei vom SO_4, erhalten, enthält nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **14,** 416) 1 Mol. H_2O, was auch Rose (Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Ch. **3,** 480) fand, während Werner und Klein es mit Vorbehalt als wasserfrei beschreiben (Z. anorg. Ch. **14,** 33).

Die Angabe von Vortmann und Magdeburg (III, 420), dass das rothgelbe Tetramminkobalt-Kobaltisulfit sich in konz. H_2SO_4 mit violetter Farbe löse, und dass diese Lsg. mit HCl Praseochlorid liefere und somit zur Praseoreihe in Beziehung stehe, konnten Werner und Klein (Z. anorg. Ch. **14,** 41) nicht bestätigen. Die Lsg. in konz.

H_2SO_4 findet unter Entwickelung von SO_2 statt, ist ziegelroth und liefert wohl mit HCl sofort einen grünen Niederschlag; aber dieser ist kein 1,6-Dichlorotetramminkobaltichlorid. Denn an der Luft verwandelt er sich rasch in ein gelbes wasserlösl. Salz, aus dessen Lsg. nach einiger Zeit fast quantitativ ein schön dunkelorangefarbiger krystallinischer Niederschlag herausfällt.

Das Chlorid wird in wässeriger Lsg. unter entsprechender Farbenänderung rasch zu Diaquotetramminkobaltichlorid $[(OH_2)_2 . Co . (NH_3)_4]Cl_3$ hydratisirt (Werner und Klein, Z. anorg. Ch. **14,** 33). Aus diesem Grunde wurde bei 25° $\mu_{500} = 190{,}6$ höher gefunden als normal bei binären Elektrolyten (Werner und Miolati, O. **12,** 35; Werner, Z. anorg. Ch. **8,** 164).

Bromid $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]Br$ aus dem Sulfat durch HBr zu erhalten. Schön grüne, wahrscheinlich rhombische Kryst. Die wässerige Lsg. reagirt neutral, zeigt den für die ganze Reihe charakteristischen Farbenwechsel, zersetzt sich jedoch bei längerem Stehen unter Abscheidung von Kobaltoxyd (Werner und Klein, Z. anorg. Ch. **14,** 33).

Jodid $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]J$ am besten durch Zusatz von KJ zur konz. Lsg. des Sulfats bei niedriger T., sofortige Filtr. und Reinigung mit H_2O, Alk. und Ae. Zeisiggrünes, llösl. Salz, zerfällt beim Aufbewahren bald unter Abscheidung von J zu einem unlösl. braunen Pulver. Mit $AgNO_3$ zunächst hellgrüne Fällung. Diese wird unter Auftreten eines eigenthümlichen Geruches beim Erw. schwarz, die Lsg. farblos. $AgNO_3$ bei Gegenwart von HNO_3 fällt AgJ (Werner und Klein, Z. anorg. Ch. **14,** 34).

Fluorid $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]Fl$, aus konz. Lsg. des Sulfats durch konz. Lsg. von NH_4Fl oder KFl. Schöne dichroitische Rhomben, in H_2O llösl. (Werner und Klein l. c.).

Dithionat $[Cl_2 . Co(NH_3)_4]_2S_2O_6$. Konz. Lsg. von $Na_2S_2O_6$ fällt aus einer Lsg. des Praseobisulfats nicht, wie Werner und Klein (Z. anorg. Ch.) angeben, zuerst einen braunen Niederschlag, welcher grün wird, sondern sofort grünes, glänzendes, krystallinisches Dithionat obiger Zusammensetzung (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **14,** 417).

Saures Sulfat $[Cl_2Co(NH_3)_4]SO_4H$. Festes Karbonatotetramminchlorid wird in einer mit Kältemischung gekühlten Porzellanschale unter Umrühren mit konz. HCl behandelt, bis sämmtliches CO_2 entwichen ist. Unter Vermeidung von Erw. wird die Reaktionsmasse in konz. H_2SO_4 gelöst und so lange konz. HCl hinzugefügt, bis das Aufschäumen aufgehört hat und nach weiterem Zusatze keine weitere Fällung eintritt. Es tritt langsam, aber nach genügender Zeit vollständige Umwandlung in ein grünes Salz ein, welches nach Filtr. über Asbest, Waschen mit Alk., dann mit Ae. und Trocknen auf Thon, in wenig H_2O gelöst und mit halbverd. H_2SO_4 versetzt, in dunkelgrünen 3—4 cm langen Nadeln ausgeschieden wird. Nach einer älteren Angabe von Rose (Unters. über ammoniak. Kobaltverbindungen 1871, S. 45) wäre bei diesem Verfahren die Bildung des Dichlorotetramminkobaltichlorids (Praseokobaltchlorids) zu erwarten gewesen. — Als zweckmässigstes Ausgangsmaterial zur Darstellung des sauren Praseo-

sulfats empfiehlt Jörgensen (Z. anorg. Ch. **14,** 415) das Chloroaquotetramminchlorid. Man löst 10 g davon bei gew. T. im Verlaufe einiger Stunden in 50 ccm konz. H_2SO_4, lässt bei 0^0 zur violetten Lsg. unter Umrühren langsam 50 ccm konz. HCl zufliessen, dekantirt nach 24—48 Stunden vom ausgeschiedenen Salze, wäscht dieses mit verd. H_2SO_4 HCl- und schliesslich mit absol. Alk. säurefrei. Ausbeute 11,5 g. — Absolut rein erhält man das Salz (8,65 g) in ganz analoger Weise aus Diaquotetramminsulfat (10 g) (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **14,** 415). Das saure Sulfat ist eine der löslichsten Verbindungen der ganzen Reihe, und, in wässeriger Lsg. ziemlich beständig, eignet sich dieses Sulfat gut zur Darstellung der anderen Salze der Reihe, welche auf Zusatz von HCl, HBr, HJ, HNO_3 und deren Salzen, sowie von gelösten Fluoriden, Nitriten, Rhodanaten, Chromaten, Bichromaten, K_2PtCl_4, H_2PtCl_6, $KAuCl_4$, $K_3Fe(CN)_6$, $K_3Cr(CN)_6$, $HgCl_2$, K_2HgCl_4 ausgefällt werden. $Hg_2(NO_3)_2$, KCN, $K_4Fe(CN)_6$ wirken zersetzend. $Na_2S_2O_3$ gibt eine braune, nach einiger Zeit grün werdende Fällung. Konz. H_2SO_4 löst unter Entwickelung von HCl roth. $AgNO_3$ sowie $Bi(NO_3)_3$ liefern relativ helle, grüne, pulverige Niederschläge der Doppelsalze $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]SO_4Ag$ und $Bi(SO_4)_3[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]_3$.

Die ursprünglich grüne wässerige Lsg. des Sulfats ist beständiger als die anderer Salze der Reihe; doch ändert auch sie nach einiger Zeit die Farbe. Sie wird blau, violett, farblos, rothviolett, schliesslich roth. Dieser Farbenwechsel ist nicht, wie Jörgensen (J. pr. **41,** 432) beim Praseochlorid vermuthet, durch Uebergang in das isomere Violeosalz, sondern durch die Bildung des rothvioletten Chloroaquotetrammin-kobaltisulfats $\left[\begin{matrix}Cl .\\ H_2O .\end{matrix} Co . (NH_3)_4\right]SO_4$ bedingt (Werner und Klein, Z. anorg. Ch. **14,** 28—32).

Nitrit $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]NO_2$ aus konz. Lsg. des Sulfats und KNO_2. Prachtvoll grünes krystallinisches Pulver, in H_2O schwer lösl. $AgNO_3$ fällt aus der mit HNO_3 angesäuerten Lsg. erst beim Erh. AgCl (Werner und Klein, Z. anorg. Ch. **14,** 35).

Nitrat $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]NO_3$ wurde von Werner und Klein (l. c.) aus dem Sulfat durch Fällung mit konz. HNO_3 in wasserfreien Kryst. erhalten (vergl. III, 420).

Rhodanat $[Cl_2 . Co(NH_3)_4](CNS)$ wird aus der Lsg. des Sulfats durch KCNS fast quantitativ gefällt. Krystallinischer Niederschlag von der Farbe des Schweinfurter Grüns, aus mikr. Nadeln bestehend (Werner und Klein l. c.).

Doppelsalz mit Merkurichlorid $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]_2HgCl_4$, lebhaft grün gefärbter, krystallinischer Niederschlag, in angeführter Zusammensetzung nur durch verd. Lsg. von $HgCl_2$ oder K_2HgCl_4 aus dem sauren Sulfat erhältlich. Die äusserlich ganz gleichen Fällungen, welche durch konz. Lsgn. von $HgCl_2$ oder $KHgCl_3$ entstehen, zeigen inkonstante und von der obigen Formel abweichende Zusammensetzungen und sind offenbar Gemenge verschiedener Doppelsalze (Werner und Klein l. c.).

Ferricyanid $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]_3Fe(CN)_6$ analog dem Vorhergehenden erhalten. Grüner feinkrystallinischer Niederschlag, trocken nur kurze Zeit beständig (Werner und Klein l. c.).

Bichromat $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]_2Cr_2O_7$, gelbgrüne krystallinische Ausscheidung aus der Lsg. des sauren Sulfats durch $K_2Cr_2O_7$ (Werner und Klein l. c.).

Chromicyanid $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]_3Cr(CN)_6$ aus der Lsg. des sauren Sulfats und $K_3Cr(CN)_6$. Dunkelgrünes, feinkrystallinisches, schwerlösl. Salz, trocken sehr beständig (Werner und Klein l. c.).

Chloroplatinat $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]_2PtCl_6$. Dunkelgrüner krystallinischer schwerlösl. Niederschlag aus dem sauren Sulfat oder Chlorid und H_2PtCl_6 (Werner und Klein l. c.; vergl. Vortmann, III, 420 und Jörgensen, J. pr. **39,** 15).

Chloroplatinit $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]_2PtCl_4$. Grüner pulveriger Niederschlag aus der Lsg. des sauren Sulfats und K_2PtCl_4. Im trockenen Zustande wenig haltbar (Werner und Klein l. c.).

Chloraurat $[Cl_2 . Co . (NH_3)_4]AuCl_4$ fällt fast quantitativ als leuchtend grüner, schön krystallinischer Niederschlag aus der Lsg. des sauren Sulfats durch $KAuCl_4$ (Werner und Klein l. c.).

Sulfitotetramminkobaltisalze, welche von den von Vortmann und Magdeburg (III, 420) verschieden sind, neben Sulfitopentamminsalzen haben Werner und Grüger (Z. anorg. Ch. **16,** 398) gewonnen, indem sie zu einer in bestimmter Weise oxydirten ammoniakalischen Lsg. von $CoCl_2$ verschiedene Mengen von $NaHSO_3$ brachten. Diese Verbindungen werden von Werner und Grüger als disulfitotetramminkobaltsaure Salze bezeichnet, entsprechend ihrer Zusammensetzung

$$(SO_3)_2Co(NH_3)_4\overset{I}{M}.$$

Sie werden hier als $[SO_3Co(NH_3)_4]SO_3\overset{I}{M}$, demnach als Abkömmlinge der sauren Sulfite der Sulfitotetramminreihe ins System eingefügt, wie dies ja auch Hofmann und Reinsch mit einigen der von ihnen dargestellten $4NH_3$ und $2SO_3$ neben Co und $\overset{I}{M}$ enthaltenden Salzen gethan haben. Die hierher gehörigen Verbindungen halten, obzwar er bei kurzer Einwirkung von Mineralsäuren nicht austritt, den Schwefligsäurerest doch nicht so fest, wie die Nitritokobaltiammine den Salpetrigsäurerest. Bei anhaltender oder energischerer Einwirkung solcher Säuren tritt er aus unter theilweiser Reduktion der Verbindungen zu Kobaltosalzen. Auch im festen und namentlich feuchten Zustande sind sie weniger haltbar. Beständiger sind die zahlreichen Doppelsalze, zu deren Bildung sie eine besondere Neigung zeigen, entsprechend der analogen Eigenschaft der freien $H . SO_2 . OH$. Zum Theile ähnliche, wenn nicht identische Verbindungen haben Hofmann und Reinsch (Z. anorg. Ch. **16**) dargestellt.

Natriumsalz $[SO_3Co(NH_3)_4]SO_3Na + 2H_2O$ entsteht durch Sättigen der oxydirten Kobaltlsg. (S. 842) mit festem $NaHSO_3$ im Verlaufe mehrerer Tage in Form sehr kleiner goldgelber Blättchen. Lässt sich bloss in schwach ammoniakalischer Lsg. umkryst. und in grösseren gelbbraunen Kryst. gewinnen. Wird auch durch Verreiben des Ammoniumsalzes mit konz. Natronlauge bis zum Aufhören der NH_3-Entwickelung erhalten. Verhält sich gegen HCl und H_2SO_4 wie das unten

folgende Ammoniumsalz (Werner und Grüger, Z. anorg. Ch. **16,** 416). — Ein Salz gleicher Zusammensetzung haben Hofmann und Reinsch (Z. anorg. Ch. **16,** 394) aus Karbonatotetramminchlorid durch 24stündiges Digeriren mit einer ammoniakalischen Lsg. von Natriumbisulfit erhalten. Gelbbraunes glänzendes Krystallpulver, unter dem Mikr. sechsseitige Blättchen. Verschieden im Wassergehalt und Krystallform, vielleicht auch in der Konstitution ist von den vorhergehenden Salzen die Verbindung $Co(NH_3)_4(SO_3)_2 + H_2O$, aus $Co_2(NH_3)_9H_2O(SO_3)_3 + 2H_2O$ durch mehrtägige Digestion mit ammoniakalischer Lsg. von Natriumbisulfit erhalten. Rothgoldgelbe Platten (Hofmann und Reinsch, Z. anorg. Ch. **16,** 396).

Kaliumsalz $[SO_3Co(NH_4)_4]SO_3K$ aus dem Ammoniumsalz. Nach Umkryst. aus ammoniakalischem H_2O stroh- bis braungelbe Nadeln (Werner und Grüger l. c. 416).

Rubidiumsalz $[SO_3Co(NH_3)_4]SO_3Rb + 2H_2O$ aus dem Ammoniumsalz durch RbOH, Fällen der erhaltenen braunen Lsg. durch Alk., Umkryst. aus NH_3-haltigem H_2O (Werner und Grüger l. c. 417).

Ammoniumsalz $[SO_3Co(NH_3)_4]SO_3NH_4 + 3H_2O$. Wird in grossen Kryst., ganz rein, im Verlaufe einiger Tage abgeschieden, wenn man 500 ccm der S. 842 erwähnten oxydirten Kobaltlsg. mit einer Lsg. von 25 g $NaHSO_3$ in 500 ccm H_2O versetzt. Werden an Stelle dieser $NHSO_3$-Lsg. 50 g des festen Bisulfits verwendet, so scheidet sich die Verbindung schon innerhalb 12 Stunden rein, jedoch kleinkryst. ab. Dunkelbraune Kryst., in heissem H_2O ziemlich llösl. und beim Erkalten sich leicht ausscheidend. Die wässerige Lsg. zersetzt sich erst nach längerer Zeit unter Abscheidung eines braunen Niederschlages. Alkalien treiben NH_3 aus und bilden die entsprechenden Salze der Reihe. Alkalische Erden, Ag, Hg und Au-Salze erzeugen unlösl. Niederschläge. Fe- und Ni-Salze bewirken in der Lsg. Farbenumschläge und bald darauffolgende Zersetzung. Konz. H_2SO_4 löst das feste Salz mit rother Farbe unter Entbindung von SO_2, worauf Zusatz von HCl Praseosalz abscheidet (Werner und Grüger l. c. 412).

Das Ammoniumsalz liefert mit den entsprechenden Schwermetallsalzlsgn. die Schwermetallsalze der Reihe als Fällungen und zwar: Ag-Salz weiss, Au-Salz goldbraun, Hg-Salz weiss, Ba-Salz gelb, Cd-Salz rothgelb, Cu-Salz hellgrüne Blätter. Sie sind jedoch sehr leicht zersetzlich und einer genügenden Reinigung nicht zugänglich, wurden daher nicht näher untersucht (Werner und Grüger l. c. 422).

Durch Einwirkung konz. Lithion- und Cäsionlauge auf das Ammoniumsalz entstehen nicht das einfache Li- und Cs-Salz der Reihe, sondern die Doppelsalze $\mathbf{2[(SO_3)_2Co(NH_3)_4]Li \,.\, (NH_4)_2SO_3 + 2H_2O}$

$$= \left[NH_4SO_3Co^{SO_3Li}_{(NH_3)_4}\right]_2SO_3 + 2H_2O$$

und das ganz analog zusammengesetzte **Cs-NH_4-Doppelsalz.** Ersteres braungelbe goldglänzende Blättchen, letzteres halbkugelige Aggregate von radialfaseriger Struktur, das eine leicht, das andere sehr leicht lösl. in H_2O, beide in wässeriger Lsg. leicht zersetzlich, nur aus schwach ammoniakalischer Lsg. am besten unter Zusatz von Alk. umkrystallisirbar (Werner und Grüger l. c.).

Von dem beschriebenen Ammoniumsalze verschieden ist das Salz **$[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]NH_4$** von Hofmann und Reinsch (Z. anorg. Ch. **16,** 383). Kobaltisulfitammoniak (siehe S. 813) wird mit NH_3 von 7% gekocht. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung aus der röthlichbraunen Lsg. in braunen, langgestreckten, an beiden Enden zugespitzten Platten aus. Diese zeigen bei gekreuzten Nicols lebhafte Polarisationsfarben und eine Auslöschungsschiefe von 22^0. In H_2O bei gew. T. nur wenig, in der Wärme etwas leichter lösl. mit röthlichbrauner Farbe. Zersetzt sich beim Kochen mit H_2O, weniger leicht bei Gegenwart von NH_3. Liefert mit rauchender HCl eine grüne Lsg., welche beim Stehen nach 12 Stunden Tetramminroseochlorid neben wenig Praseochlorid ausscheidet, beim Kochen blau wird und blaue Kryst. gibt. Konz. H_2SO_4 löst blaustichig roth. Die schweflige Säure ist in der Verbindung weder durch Nitroprussidnatrium noch durch $TlNO_3$ nachweisbar. Aus der frisch bereiteten stark ammoniakal. Lsg. von $[Co(NH_3)_4(SO_3)_2]NH_4$ fallen auf Zusatz von $CuCl_2$ grüne Kryställchen der bezüglich ihrer Konstitution noch unaufgeklärten Verbindung $Co_2Cu(SO_3)_3(NH_3)_5H_2O$ heraus (Hofmann und Reinsch, Z. anorg. Ch. **16,** 383).

$Co(NH_3)_4SO_3NO_2$ aus $Co_2(NH_3)_9H_2O(SO_3)_3 + 2H_2O$ durch $NaNO_2$-Lsg. und etwas Essigsäure. Braungelbe zu Rosetten vereinigte Blätter. Die NO_2-Gruppe dieser Verbindung reagirt in der Wärme nicht mit NH_4Cl. Durch rauchende HCl wird Praseochlorid gebildet (Hofmann und Reinsch, Z. anorg. Ch. **16,** 389). Nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **19,** 116) ist die Verbindung $NO_2{-}Co\begin{array}{c}\overline{\qquad\qquad}\\ \diagdown(NH_3)_4\diagup\end{array}SO_3$.

Dann wäre sie als **Sulfitonitritotetramminkobaltisulfit**

$$\left[\begin{matrix}SO_2\\NO_2\end{matrix}Co(NH_3)_4\right]SO_3$$

in Werner's System einzufügen.

Die Konstitution der mehrfach erwähnten Verhinderung

$$\mathbf{Co_2(NH_3)_9H_2O(SO_3)_3 + 2H_2O}$$

ist nicht ermittelt. Zu ihrer Darstellung lässt man eine ammoniakalische Lsg. von Kobaltoacetat 2—3 Tage an der Luft stehen, leitet SO_2 ein, jedoch nur so lange, dass die Flüss. ammoniakalisch bleibt, kocht den entstandenen gelbbraunen Niederschlag mit NH_3-Wasser, filtr. und lässt erkalten. Die Ausscheidung, aus doppeltbrechenden Nadeln zusammengesetzte, bräunlichgelbe Kügelchen, wird aus 3%igem NH_3-Wasser umkryst. Scheint mit rauchender HCl im Verlaufe von 12 Stunden ein Gemenge von Praseochlorid und Aquotetramminchlorid zu liefern. Ammoniumpolysulfid fällt CoS. Geht bei 2tägigem Stehen mit 15%iger Lsg. von $(NH_4)SCN$ in das S. 850 beschriebene $[Co(NH_3)_4 . H_2O . SO_3]SCN + H_2O$ über, durch KCN-Lsg. in das dort erwähnte Cyanid $[Co(NH_3)_4 . H_2O . SO_3]CN + H_2O$ (Hofmann und Reinsch, Z. anorg. Ch. **16,** 389).

Dinitritotetramminkobaltisalze $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$ existiren in zwei Reihen isomerer Verbindungen, den schon früher bekannten Croceokobaltsalzen und den von Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5,** 147) entdeckten Flavokobaltsalzen. Die Isomerie der Croceo- und

Flavosalze wird von Werner als eine räumliche aufgefasst. Darnach sind die ersteren 1,6-Dinitrito-, die letzteren 1,2-Dinitritotetramminkobaltisalze und gehören jene zur Praseo-, diese zur Violeoreihe im Sinne der nachstehenden Raumformeln:

Croceo- (oben NO_2; Ecken NH_3, NH_3, NH_3, NH_3; unten NO_2) Flavo-Radikal (oben NO_2; Ecken NH_3, NH_3, NH_3, NO_2; unten NH_3)

(Werner, Z. anorg. Ch. **8**, 182; B. **34**, 1705).

Jörgensen hingegen (Z. anorg. Ch. **19**, 145, 149) nimmt Konstitutionsisomerie an, indem er die Croceosalze als $Co\begin{cases}O—NO\\ —NO_2\\ (NH_3)_4X\end{cases}$, die Flavosalze als $Co\begin{cases}O—NO\\ O—NO\\ (NH_3)_4X\end{cases}$ auffasst.

Diese Formeln begründet er durch die Feststellung, dass Croceochlorid beim Kochen mit normaler HCl 1 NO_2-Gruppe, Flavochlorid schon durch kalte, noch leichter durch kochende beide NO_2-Gruppen verliere, und dass Croceochlorid durch Erh. mit HCl und NH_4Cl-Lsg. unter Entwickelung von N in Aquoxanthochlorid übergeht. Vergl. dagegen S. 830—833.

1,6-Dinitritotetramminkobaltisalze (Croceokobaltsalze) $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$.

Chlorid $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl$. Zur Darstellung von Croceochlorid in grösserem Maassstabe empfiehlt Jörgensen (Z. anorg. Ch. **17**, 468; vergl. ibid. **7**, 306), da die Umsetzung von Croceosulfat mit $BaCl_2$ wegen der geringen Löslichkeit des ersteren hierzu nicht geeignet ist und infolge einer geringen Zersetzung des Croceosalzes dem Croceochlorid kleine Mengen des Nitrats beigemengt sind, nachstehendes Verfahren. Man löst 100 g NH_4Cl und 135 g kryst. $NaNO_2$ in 750 ccm H_2O, versetzt mit 150 ccm NH_3 von 20 %, giesst eine Lsg. 90 g kryst. $CoCl_2$ in 250 ccm H_2O hinzu und saugt 4—5 Stunden lang kräftig Luft durch. Der nach 12 Stunden reichlich ausgeschiedene orangefarbige Niederschlag wird mit H_2O gewaschen, bis das letzte Waschwasser durch $(NH_4)_2C_2O_4$ auch nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln nicht gefällt wird (Probe auf Xanthosalz). Das xanthosalzfreie Produkt ist ein Gemenge von Croceochlorid und -nitrat. Ausbeute 55 bis 65 g. Zur Ueberführung des rohen Croceosalzes in reines Chlorid löst man 20 g davon in 400 ccm heissem H_2O unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, fügt zur filtr. Lsg. 40 g festes reines NH_4Cl, kühlt ab und filtr. noch 24 Stunden. Das kryst. gelbbraune Salz — reines Croceochlorid — wäscht man mit Alk. von 90 % bis die Cl-Reaktion in der Waschflüss. äusserst gering geworden ist. Ausbeute 17,4 g entsprechend nahe 100 % des $CoCl_2$. Das Chlorid lässt sich aus heissem reinen H_2O umkryst. — Croceochlorid entsteht auch — nach Jörgensen (Z. anorg.

Ch. **11**, 430) neben Flavochlorid — aus Praseokobaltchlorid durch Sieden mit essigsäurehaltigem H_2O und $NaNO_2$ (Werner, Z. anorg. Ch. 8, 182). Die Bildung des Flavosalzes ist ein sekundärer Prozess, bedingt durch den leichten Uebergang des Praseochlorids in Chloroaquotetramminchlorid, welches thatsächlich bei Behandlung mit $NaNO_2$ und Essigsäure Flavochlorid liefert (Jörgensen l. c.). — 1 Thl. des Chlorids löst sich bei 14,9° in 107,1 Thln., bei 19° in 95,7 Thln. H_2O. Die Lsg. zersetzt sich bei längerem Stehen im diffusem, ziemlich rasch in direktem Sonnenlichte.

Mit der kalt ges. frisch bereiteten Lsg. geben verd. HNO_3 das Nitrat in annähernd vollständiger Fällung, citronengelbe mikr., dünne, parallel verwachsene Nadeln; verd. HCl gelbbraunen Niederschlag des Chlorids, mikr. Prismen mit Pyramidenflächen; konz. HCl anfangs wie verd., bald darauf Bildung von Chloronitrotetramminchlorid; KJ orangegelbe annähernd vollständige Fällung sehr kleiner Oktaëder; KJ_3 zinnoberrothen Niederschlag; $(NH_4)_2SO_4$ (1 : 5) glänzenden gelben Niederschlag des Sulfats, mikr. quadratische Tafeln; $Na_2S_2O_6$ (4 : 25) unvollständige orangegelbe Fällung, unter Mikr. hauptsächlich länglichsechsseitige unregelmässige Tafeln; $NaNO_2$-Lsg. unvollständige orangegelbe glänzende Fällung, unter Mikr. scharf ausgebildete augitähnliche Formen; $NaNO_2$ fest hellgelben voluminösen Niederschlag, Garben dünner Nadeln; H_2SiFl_6 beim Reiben Niederschlag achtseitiger Tafeln; K_2CrO_4 hellgelbe Fällung quadratischer Tafeln oder rechtwinkeliger Kreuze aus solchen; $K_2Cr_2O_7$ goldglänzenden blätterigen Niederschlag; $HgCl_2$ unvollständigen gelben Niederschlag kurzer und langer rhombischer Prismen, flacher Nadeln und breiter Blätter; $NaAuCl_4$ hellgelbe seidenglänzende Fällung; H_2PtCl_6 beim Reiben orangegelbe mikr. rhomboidale Tafeln; K_2PtCl_4 chamoisgelben blättrig-kryst. Niederschlag. $(NH_4)_2C_2O_4$, Na_2HPO_4, $Na_4P_2O_7$ fällen nicht.

Die molek. elektr. Leitfähigkeit ist die eines binären Elektrolyten:

v	250	500	1000	2000 L.
μ bei 25° (Mittel)	95,35	97,28	98,35	99,25

(Werner und Miolati, O. **14**, 513).

Der van't Hoff'sche Koeffizient i aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung = 1,9 bis 2,05 (A. Werner und Ch. Herty, O. (**38**, 352).

Das **Sulfat** $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]_2SO_4$ erhält man a) nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5**, 160), indem man in eine Lsg. von 5 g Xanthochlorid und 10 g kryst. $NaNO_2$ in 75 ccm heissen H_2O während 5—6 Stunden alle 15 Minuten eine kleine Menge 30%iger Essigsäure, im Ganzen 20 ccm, einträgt, das ausgeschiedene Croceonitrat durch Zusatz von 50 ccm heissen H_2O vollkommen in Lsg. bringt, mit 20 ccm einer 29%igen Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ versetzt, nach 24 Stunden das ausgeschiedene Sulfat abfiltrirt und mit kaltem H_2O, dann mit Alk. wäscht. Ausbeute 4,3. — b) In einer Ausbeute von 70% des angewandten $CoCO_3$ gewinnt man das Sulfat nach folgendem Verfahren (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **13**, 176—179): Eine Mischung aus der Lsg. von 27 g $NaNO_2$ in 125 ccm 20%igem NH_3 und der auf 50 ccm gebrachten Auflösung von 10 g Kobaltkarbonat in der eben zureichenden Menge HCl wird in offener Schale 2—3 Tage im Zuge stehen ge-

lassen und sodann filtr. Der Filtrationsrückstand wird mit kaltem H_2O ausgezogen und die so gewonnene Lsg. mit $(NH_4)_2SO_4$ gefällt. Die Fällung — Croceosulfat — wird aus warmer sehr verd. H_2SO_4 umkryst. — c) Sehr bequem ist das Sulfat aus der kalt ges. Lsg. des Chlorids durch Fällung mit $(NH_4)_2SO_4$ (1 : 5) zu erhalten (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 472).

Tetragonale Kryst. Lösl. bei 15,6° in 1194, bei 14° in 1228 Thln. H_2O (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 472).

Nitrat $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]NO_3$ erhält man, allerdings chlorhaltig, wenn man verfährt wie beim Croceosulfat unter a) angegeben, jedoch die Flüss. nach Zusatz des letzten Antheils der Essigsäure erkalten lässt. Ausbeute 4 g. Oder man setzt das Sulfat mit $Ba(NO_3)_2$ um. Ausbeute 90 % des Sulfats. Wegen der Schwerlöslichkeit des Croceosulfats nur im Kleinen anwendbar. Besser aus der Lsg. des Chlorids durch Fällung mit verd. HNO_3 zu erhalten, oder aus dem Gemenge von Chlorid und Nitrat wie S. 861, jedoch unter Anwendung von NH_4NO_3 statt NH_4Cl. 1 Thl. löst sich bei 14,2° in 339,6, bei 19,1° in 294,6 Thln. H_2O (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 472).

Nitrit $[(NO_3)_2 . Co(NH_3)_4]NO_2$. Die molekulare elektrische Leitfähigkeit (Werner und Miolati, O. **21**, 227) ist die eines binären Elektrolyten:

v	64	128	256	512	1024
μ bei 25°	82,41	84,45	86,42	87,89	90,01.

Croceokobalt-Kobaltinitrit $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_3Co(NO_2)_6$ oder $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ aus 1 g Croceochlorid, gelöst in 100 ccm lauen H_2O durch 5 ccm Lsg. von $Co(NO_2)_6Na_3$ (mit 1,7 % Co) beim Erkalten und Rühren als orangerother glänzend krystallinischer Niederschlag. Unter dem Mikroskope rhombische und hexagonale Tafeln, auch Prismen. Gibt die rothe Tl-Kobaltinitrit-Reaktion und mit KJ_3 das rothe Croceoperjodid (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 178). Zersetzt sich sehr rasch in wässeriger Lsg. Daher konnte die molekulare elektrische Leitfähigkeit bei 25° nur annähernd mit 292,7 und 288,0 bei der Verd. 2000 L. bestimmt werden. Sie kommt der eines quaternären Elektrolyten nahe (Werner und Miolati, O. **14**, 514).

1,2-Dinitritotetramminkobaltisalze (Flavokobaltsalze) $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]X$.

Die Flavosalze lassen sich in die entsprechenden isomeren Croceosalze nicht unmittelbar überführen, wohl aber durch Erw. mit NH_4Cl und NH_3 in Xanthosalze $[NO_2 . Co . (NH_3)_5]X_2$, welche ihrerseits mit HNO_2 Croceosalze liefern. Im Uebrigen zeigen die Flavosalze die beim Nitrate beschriebenen charakteristischen Reaktionen. Besonders charakteristisch ist das Verhalten gegen KJ_3, K_2PtCl_4, $K_2Cr_2O_7$. Zur Vermeidung von Missverständnissen sei bemerkt, dass Jörgensen die Existenz der von Gibbs so genannten Flavosalze (III, 440) negirt.

Chlorid $[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]Cl$. Man löst 10 g Nitrat unter schwachem Erw. in 300 ccm kaltem H_2O, fügt 10 g reines NH_4Cl und in Antheilen 1 L. Alk. von 95 % hinzu und lässt 24 Stunden stehen.

Schmutziggelber Niederschlag kleiner rhombischer und rektangulärer Tafeln und Nadeln. Sehr llösl. in H_2O (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 474).

Theoretisch interessant ist die S. 862 erwähnte Bildung des Flavokobaltchlorids aus Chloroaquotetramminchlorid. Da Werner in den Flavosalzen das 1,2-Dinitrotetramminkobaltiradikal annimmt, muss das Chloroaquotetramminchlorid, aus welchem es entsteht, Cl und OH_2 in der Stellung 1,2 enthalten, und da dieses 1-Chloro-2-aquotetramminchlorid aus 1,6-Dichlorotetramminchlorid gebildet wird, so schliesst Werner generalisirend (Z. anorg. Ch. **15**, 148), dass OH_2 geneigt sei, in das komplexe Radikal dem Cl benachbart einzutreten.

In dem hier vorliegenden Falle nimmt er demnach die Umlagerung eines intermediären (hypothetischen) Aquosalzes an:

[Cl; NH_3, NH_3, NH_3, NH_3; Cl] Cl → [OH_2; NH_3, NH_3, NH_3, NH_3; Cl] Cl_2 → [NH_3; NH_3, NH_3, NH_3, OH_2; Cl] Cl_2

↓

[NH_3; NH_3, NH_3, NH_3, NO_2; NO_2] Cl

Sulfat $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_2SO_4$ aus der Lsg. von 2 g Nitrat in 70 ccm H_2O durch 15 ccm 20%iger Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$. In kaltem H_2O wlösl., aus heissem essigsaurem H_2O umkryst., braungelbe tetragonale Prismen, durch eine Pyramide zweiter Ordnung zugespitzt. Verpufft schwach über offener Flamme (Jörgensen).

Die molek. elektr. Leitfähigkeit ist die eines ternären Elektrolyten:

v	500	1000	2000 L.
μ bei 25° (Mittel)	177,7	190,0	205,5

(Werner und Miolati, O. **14**, 513).

Nitrat $[(NO_2)_2 . Co^{\cdot} . (NH_3)_4]NO_3$. Zu einer Lsg. von 10 g reinem Karbonatotetramminkobaltnitrat (III, 425) in einer kalten Mischung von 100 ccm H_2O und 14 ccm verd. HNO_3 (SG. 1,244 bei 15° C.), welche Diaquotetramminnitrat enthält, werden nach beendigter Entwickelung von CO_2 allmählich 20 g kryst. $NaNO_2$ eingetragen. Nach beendigter Lsg. wird einige Minuten in siedendem H_2O erh., bis die Flüss. tief braungelb geworden, dann sofort abgekühlt und der vollständig erkalteten Flüss. 130 ccm derselben verd. HNO_3 zugefügt; nach einigen Stunden wird das schmutzig gelbe Magma nadeliger Kryst., bestehend aus neutralem und saurem Flavonitrat, filtr., vorerst mit obiger HNO_3, dann mit Alk. von 95% gewaschen, welcher das saure ins neutrale Nitrat umwandelt. Ausbeute 9—9,5 g. Neuerdings zieht Jörgensen

(Z. anorg. Ch. **17**, 473) das Karbonatotetramminsulfat als Ausgangsmaterial vor, ohne wesentlich anders zu verfahren.

Aus heissem H_2O unter Zusatz einiger Tropfen Essigsäure umkryst., dicke gelbbraune Prismen, lösl. in etwa 33 Thln. kaltem H_2O, demnach 12mal so leicht wie Croceonitrat. Löst sich in konz. H_2SO_4 sofort mit blutrother Farbe, welche nach 12 Stunden wie die des Croceonitrats tief violett gefärbt ist und nun wie diese nach Zusatz von konz. HCl bei guter Kühlung grünes Praseochlorid $[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl$ abscheidet. $2^1/_2$%ige Lsg. des Flavonitrats (I) und kalt ges. — circa $^1/_4$%ige — Croceonitratlsg. (II) zeigen nachstehendes Verhalten: Verd. HNO_3 fällt aus I lange, flache, gelbbraune Nadeln des sauren Nitrats, unter einem Winkel von 60° abgeschnitten oder durch ein Doma von 120° begrenzt, aus II ähnliche, bisweilen jedoch sehr kurze und dann regelmässigen sechsseitigen Tafeln ähnliche Nadeln, unter einem Winkel von 53° abgeschnitten oder durch ein Doma von 106° begrenzt; $(NH_4)_2SO_4$ fällt aus I sehr bald gelbe tetragonale Prismen, durch ein Prisma zweiter Ordnung zugespitzt, aus II nach Schütteln und kurzem Stehen gelbe, diamantglänzende tetragonale Tafeln; KJ_3 aus I nach Schütteln oder Rühren schwarze, blanke, schief abgeschnittene Nadeln, aus II sofort einen mattglänzenden zinnoberähnlichen krystallinischen Niederschlag; H_2SiFl_6 aus I nach kurzer Zeit gelbbraunen krystallinischen, aus II keinen Niederschlag; ähnlich $AuCl_4Na$ und Ammoniumoxalat. Andere Reaktionen und das mikroskopische Aussehen der Niederschläge im Original.

Die molekulare Leitfähigkeit ist die eines binären Elektrolyten:

v	125	250	500	1000	2000 L.
μ bei 25° (Mittel)	88,34	93,27	96,96	100,7	107,4

(Werner und Miolati, O. **14**, 513).

Dinitrat $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]NO_3 . HNO_3$ scheidet sich annähernd vollständig aus einer Lsg. von 2 g neutralen Nitrats in 80 ccm kalten H_2O auf Zusatz von 200 ccm konz. HNO_3 nach 12stündigem Stehen in kaltem H_2O aus. Wird durch H_2O und durch Alk. rasch in das normale Nitrat umgewandelt, durch Erh. auf 100° allmählich zersetzt (Jörgensen).

Kalium-Flavokobaltnitrat $(NO_2)_2Co(NH_3)_4(NO_3)_2K$ wurde zufällig erhalten durch Zusatz von 5 g KNO_3-haltigem KNO_2, gelöst in 10 ccm H_2O, zu einer Lsg. von 2 g Flavonitrat in 20 ccm warmem H_2O und Zufügen von 50 ccm Alk. von 95%. Braungelber glänzender Niederschlag (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 473).

Chromat $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_2CrO_4$ aus ges. Lsg. des Nitrats durch K_2CrO_4, gelber körnig-krystallinischer Niederschlag (Jörgensen).

Pyrochromat $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_2Cr_2O_7$, dargestellt wie das vorhergehende Salze mittelst ges. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$, hellorangegelber Niederschlag ziemlich grosser flacher Nadeln, unter der Mutterlauge nach 24 Stunden in gelbbraune, dicke monokline Prismen übergehend (Jörgensen).

Chloroplatinit $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_2 . PtCl_4$ aus nahezu ges. kalter Lsg. des Nitrats durch das gleiche Gewicht K_2PtCl_4 in 10%iger Lsg.;

mattbraungelber kryst. Niederschlag, nicht ganz unlösl. in 50%igem Alk. (Jörgensen).

Chloroplatinat $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]_2PtCl_6$, gelbbraune Nadeln, und **Chloraurat** $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4] . AuCl_4$, bräunlichgelber krystallinischer Niederschlag, leichter lösl. als die Platinsalze, werden analog dem ersten Pt-Salze gewonnen (Jörgensen).

Flavokobalt-Kobaltinitrit $[(NO_2)_2 . Co(NH_3)_4]_3[Co(NO_2)_6] + 2H_2O$ oder $Co(NH_3)_3(NO_2)_3 + H_2O$. 2 g Flavonitrat, gelöst in 80 ccm kalten H_2O, werden durch 10 ccm einer Lsg. von $Co(NO_2)_6Na_3$ (mit 1,7% Co) versetzt. Nach einigem Rühren gelber, goldglänzender blättrig-krystallinischer Niederschlag rhombischer Tafeln. Gibt die Kobaltidnitritthalliumreaktion und die charakteristischen Reaktionen der Flavosalze mit K_2PtCl_4, K_2CrO_4, $K_2Cr_2O_7$ (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 178). Besitzt die molekulare Leitfähigkeit eines quaternären Elektrolyten:

v	500	1000	2000 L.
μ bei 25° (Mittel)	285,9	309	329

(Werner und Miolati, O. **14**, 514).

Karbonatotetramminkobaltisalze $[Co_3Co(NH_3)_4]X$. Charakteristische Reagentien für die Karbonatotetramminkobaltisalze sind: $Na_2S_2O_6$, K_2PtCl_4 und Na_2PtCl_6 (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 474).

Das **Nitrat** leitet in wässeriger Lsg. bei 25° den elektrischen Strom als ein binärer Elektrolyt; für die Verdünnungen 32—1024 ist μ = 83,59—96,34 (Werner und Miolati, O. **21**, 234).

Chloronitritotetramminkobaltisalze $\left[{Cl \atop NO_2} Co(NH_3)_4\right]X$.

Chlorid $\left[{Cl \atop NO_2} Co(NH_3)_4\right]Cl$ entsteht nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5**, 193—196; **7**, 287) aus Croceokobalt-Diammin-Kobaltnitrit durch Erh. mit konz. HCl oder (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **7**, 288) rationeller aus Croceokobaltsulfat (10 g) durch Erh. mit konz. HCl (100 ccm) bis zur lebhaften Gasentwickelung, Dekantiren nach 24 Stunden, Waschen mit halbkonz. HCl, schliesslich mit Alk. Zur Reinigung wird das Salz in möglichst wenig lauwarmem H_2O gelöst und durch das doppelte Vol. konz. HCl und Einstellen in kaltes H_2O wieder abgeschieden. Ausbeute 81% des Croceosulfats. Auch kalte konz., selbst halbkonz. HCl bewirkt die Umwandlung, allerdings erst im Verlaufe von 26 Stunden bezw. einer noch längeren Zeit. Bequemer als vom Croceosulfat geht man nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **17**, 468) von dem S. 861 erwähnten durch Waschen mit kaltem H_2O von Xanthosalz befreiten Gemenge von Croceochlorid und Croceonitrat aus und verfährt im Uebrigen wie beim Croceosulfat. Ausbeute ebensogut. Voluminöse Masse langer, dünner, bräunlichrother Nadeln. Existirt in wässeriger Lsg. nach Umschlagen der Farbe von Bräunlichroth in Gelb als Aquotetramminxanthokobaltchlorid $\left[{H_2O . \atop NO_2 .} Co . (NH_3)_4\right]Cl_2$, welches jedoch sein H_2O auch in den Derivaten sehr leicht verliert, zum Theile

bereits bei gew. T. neben H_2SO_4. Die beiden Cl-Atome setzen sich daher in der wässerigen Lsg. mit $AgNO_3$ leicht um und auch die sonstigen Reaktionen der Lsg. gehören der Aquoverbindung an. Aber auch das feste Chlorid gibt sein gesammtes Cl an absolut-alkoholische Lsg. von $AgNO_3$ ab, was bei Annahme direkter Bindung des Cl an Co jedenfalls sehr auffällig ist (vergl. hierzu Piccini, Z. anorg. Ch. 8, 117). Das feste Chlorid liefert, mit frisch gefälltem Ag_2O geschüttelt, eine intensiv gelbbraune Lsg., welche anscheinend **Nitritoaquotetrammin-kobalthydroxyd**, $\left[\begin{matrix}H_2O.\\NO_2.\end{matrix}Co.(NH_3)_4\right](OH)_2$, enthält; mit einer Lsg. von NH_4Cl und etwas NH_3 erh., geht es vollständig in gewöhnliches Xanthochlorid über, somit ein Uebergang der Croceosalze in Xanthosalze. Durch Erh. mit $NaNO_2$ und verd. HNO_3 entsteht Croceokobaltnitrat.

Aus der Bestimmung der molekularen elektrischen Leitfähigkeit bei 0° und 25° ergibt sich, dass die Verbindung primär bloss ein Cl-Ion enthält, dass aber theilweise schon bei 0°, rasch und vollständig bei 25°, auch das zweite Cl durch Einlagerung von H_2O zwischen Co und Cl ionisirt wird:

Bei 0° und $v = 240,3$ ergab die erste Messung $\mu = 68,06$ und

nach Minuten	5	33	70
μ	82,65	99,4	104,0.

Bei 50° und $v = 256$ ergab die erste Messung $\mu = 179,8$ und

nach Minuten	2	5	10	25
μ	196,9	198,5	200,3	201,8

(Werner und Miolati, O. **21**, 228).

Oxalatotetrammin kobaltisalze (Tetrammin-Oxalo-Purpureokobaltsalze) $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_4] . X$ mit nicht leicht umsetzbarem Oxalsäurerest, aber leicht umsetzbarem X beschreibt Jörgensen (Z. anorg. Ch. **11**, 429). Charakteristische Reaktionen der Salze dieser Reihe geben HCl und H_2PtCl_6 (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **17**, 474).

Chlorid $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_4]Cl$ aus Chloroaquotetramminchlorid (Tetramminchloreopurpureochlorid, III, 421) (10 g) durch Erh. mit Oxalsäure (10 g) und H_2O (100 ccm) im Wasserbade bis zur Lsg. und noch ½ Stunde darüber. Scheidet sich schon in der Hitze, annähernd vollständig erst nach dem Erkalten, in Form karmoisinrother rhombischer, oft sechsseitiger Tafeln aus. Ausbeute 96 % der reinen, 90 % der rohen, Praseochlorid und wenig Chloropentamminchlorid enthaltenden Muttersubstanz. Bei der Darstellung aus dem rohen Chloroaquotetramminchlorid wird auch das darin enthaltene Dichlorotetramminchlorid in das Oxalatotetramminchlorid umgewandelt und das Chloropentamminchlorid bleibt als saures Oxalat in der Mutterlauge gelöst. Alles Cl des Salzes wird durch $AgNO_3$ in der Kälte und sofort, das C_2O_4 durch Calciumoxalat in der Kälte selbst nach 24 Stunden nicht gefällt. Geht durch Lösen in kalter konz. H_2SO_4 und Zutropfen von konz. HCl bei guter Kühlung in Dichlorotetramminchlorid über, und wird aus diesem durch Erh. mit Oxalsäurelsg. und Zusatz von wenig Alk. nach dem Erkalten wieder regenerirt. Durch Erh. mit $NaNO_2$

und wenig Essigsäure wird das Oxalochlorid weder in Croceo- noch in Flavochlorid, sondern in Oxalotetraminnitrat übergeführt. Liefert mit frisch gefälltem Ag_2O eine tief karmoisinrothe, stark alkalische Lsg. von Oxalotetramminhydroxyd. Löst sich beim Erh. mit verd. NH_3 ohne in Aquosalz überzugehen. Löst sich in etwa 140 Thln. kalten H_2O. Das Verhalten gegen Reagentien ergibt sich aus Nachfolgendem. Einzelnheiten im Originale.

Bromid $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_4]Br$ aus der ges. Lsg. des Chlorids durch Ueberschuss von halbkonz. HBr und Alk. Dem Chlorid zum Verwechseln ähnlich.

Sulfat $[C_2O_4 . Co(NH_3)_4]_2SO_4 + 2H_2O$ aus der nahezu ges. Lsg. des Chlorids durch absatzweisen Zusatz von $^1/_{15}$ Vol. verd. H_2SO_4 und $^1/_2$ Vol. Alk. von 95 %; karmoisinrothes Krystallpulver, mikr. rhombische Tafeln; nicht gerade llösl. in kaltem H_2O.

Oxalat $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_4]_2Cl_2O_4$ aus der heiss bereiteten Lsg. von 1 g des Chlorids in 25 ccm H_2O und 10 ccm verd. NH_3 durch Zusatz von Oxalsäure in geringem Ueberschuss und Erkaltenlassen. Glänzender rothvioletter Niederschlag mikr. rhomboidaler Tafeln. Dem Chlorid sehr ähnlich.

Chloroplatinit $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_4]_2PtCl_4 + 1\,^1/_2\,H_2O$ durch Zusatz von 10%iger Lsg. von K_2PtCl_4 zu kalt ges. Lsg. des Chlorids und Schütteln, fast karmoisinrother Niederschlag mikr., ziemlich langer, oft einseitig gezahnter, fast halbfarrenkrautähnlicher Nadeln, bisweilen zu fast dreieckigen oder stundenglasähnlichen Aggregaten ausgebildet.

Chloroplatinat $[C_2O_4 . Co . (NH_3)_4]_2PtCl_6 + H_2O$ wird aus kalt ges. Lsg. des Chlorids durch Zusatz der ber. Menge 10%igen H_3PtCl_6 fast vollständig gefällt. Anfangs chamoisfarbiges Magma äusserst dünner, oft haarförmig gekrümmter, oft besen- oder garbenförmig verwachsener Nadeln, welches sich beim Umrühren zu einem scharlach- bis karminrothen Pulver, mikr. rektangulären oder quadratischen Tafeln, verdichtet. Fast ganz unlösl. in H_2O, unlösl. in Alk.

1,6-Dichloro-2-aquotriamminkobaltisalze (Dichrosalze) $\left[\begin{smallmatrix}Cl_2\\H_2O\end{smallmatrix}Co(NH_3)_3\right]X$.

Chlorid $\left[\begin{smallmatrix}Cl_2\\H_2O\end{smallmatrix}Co(NH_3)_5\right]Cl$. a) 10 g Nitratotriamminkobaltnitrat, in 100 ccm konz. H_2SO_4 gelöst, werden unter Eiskühlung mit konz. H_2SO_4 versetzt, solange Aufbrausen erfolgt. Das nach 24 Stunden ausgeschiedene kleinkrystallinische, olivengrüne Salz, von der Mutterlauge möglichst getrennt, mit konz. und dann mit halbkonz. HCl übergossen, verwandelt sich nach 24 Stunden in deutliche fast schwarze Kryst. des Chlorids (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 187; siehe auch S. 880). — b) 10 g gepulvertes Trinitritotriamminkobalt (Triamminkobaltnitrit) $(NO_2)_3Co(NH_3)_3$ werden mit 100 ccm konz. HCl einige Minuten in siedendem H_2O erh., bis lebhafte Gasentwickelung eintritt, und 24 Stunden auf einer Asbestplatte stehen gelassen. Falls bis zu dieser Zeit die Ausscheidung des Dichrochlorids nicht freiwillig erfolgt

ist, wird sie durch Zumischen von 100 ccm halbkonz. HCl herbeigeführt, die überstehende olivengrüne Flüss. abgegossen und das rückbleibende Salz erst mit halbkonz. HCl, schliesslich mit Alk. gewaschen (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **14**, 418; vergl. ibid. **17**, 475). — c) Aus saurem Dichloroaquotriamminsulfat durch halbkonz. HCl. So dargestellt graugrünes Pulver, welches sich erst bei längerem Stehen unter der Flüss. in gröbere Kryst. umwandelt (ibid. 419). — d) Scheidet sich aus der violett gewordenen Lsg. des sauren Dichloroaquotriamminsulfats auf Zusatz von HCl und Alk. in sechsstrahligen nicht dichroitischen Sternen aus, welche sich unter der Flüss. in hexagonale dichroitische Prismen umwandeln (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **14**, 419). — Bildung aus dem Trinitratotriamminkobalt S. 880.

Wird im Gegensatze zu einer Angabe von F. Rose bei 133° nicht gewichtskonstant und ist, wenn es einen 1 Mol. H_2O entsprechenden Gewichtsverlust erlitten hat, wenigstens der Farbe nach in Praseochlorid übergegangen. Entwickelt mit konz. H_2SO_4 bereits in der Kälte reichlich HCl, scheidet, in kalter und frisch bereiteter Lsg. mit $AgNO_3$ zusammengebracht, sofort sein gesammtes Cl als AgCl aus und liefert leicht das Salz $[Co(NH_3)_3(OH_2)]_2 . 3PtCl_6 + 8H_2O$. Siehe S. 872.

Durch Aufnahme von $2NH_3$ beim Erw. mit wässerigem NH_3 geht es in Aquopentamminchlorid und nicht in Luteochlorid über, wie zu erwarten stünde, falls in diesem alle NH_3-Gruppen direkt an Co gebunden wären. Aus alledem, sowie aus dem Umstande, dass das lösl. Triamminkobaltnitrat, offenbar eine Art Aquoverbindung, mit HCl in der Kälte geradezu Dichrochlorid abscheidet und auch an sich viele Reaktionen mit diesem gemein hat, erschliesst Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5**, **187—190**) die Konstitution des Dichrochlorids

$$Cl . OH_2 . Co{<}^{NH_3Cl}_{NH_3 . NH_3Cl.}$$

Damit im Einklange findet er den von ihm festgestellten leichten Uebergang sowohl des Nitratotriamminnitrats als auch des Dichrochlorids in Erdmann's Triamminkobaltnitrit (siehe S. 874).

Werner fasst jedoch auf Grund einer Untersuchung seiner elektrischen Leitfähigkeit (Werner und Miolati, O. **14**, 517—519) das Dichrokobaltchlorid als $\left[Cl_2 . Co \begin{matrix} \cdot (NH_3)_3 \\ \cdot H_2O \end{matrix}\right]Cl$ auf, worin bloss eines der drei Cl-Atome als Ion fungirt. Allerdings mussten, weil das Chlorid bei gew. T. sich in Lsg. sehr rasch hydratisirt, die Bestimmungen bei möglichst niedriger T. und sehr rasch durchgeführt werden. Bei Einhaltung dieser Vorsichtsmaassregeln entspricht die Grössenordnung der molekularen Leitfähigkeit einem binären Elektrolyten, wie aus nachstehenden Zahlen hervorgeht.

Bei + 1° C. und den Verdünnungen 119,35 und 118,74 L. wurden für μ unmittelbar nach vollendeter Lsg. gefunden 108,1 und 89,62, während bei gleicher T. und v = 125 KCl $\mu = 77{,}62$ und $BaCl_2$ $\mu = 131{,}8$ ergaben. Schon 2 Minuten nach der ersten Messung war beim Dichrochlorid μ auf 141,0 bezw. 124,7, 10 Minuten später auf 162,9 und 160,1, 30 Minuten nachher auf 168,5 und 165,3 gestiegen. Die Leitfähigkeit bei 25° C. und ihre bei dieser T. noch raschere Aenderung mit der Zeit sind aus Nachstehendem zu entnehmen:

bei v = 129,92 war nach eben vollendeter Lsg. μ = 284,2

nach Minuten später	2	5	12	25
μ	297,7	305,2	323,4	335,7

und bei gleicher T. und v = 127,54 μ = 273,6.

Die Hydratisirung des ursprünglichen Dichrochlorids ist auch äusserlich an einer Farbenwandlung der Lsg. zu erkennen, wie sie sich auch beim Praseochlorid vorfindet. Unmittelbar nach der Auflösung der Verbindung ist die Farbe der Lsg. für einen Augenblick grün und geht äusserst rasch durch blau in violett über, entsprechend dem Eintritte von H_2O und $2H_2O$ in das komplexe Radikal, durch welchen aus dem Dichrochlorid, (nach Werner) Praseosalz der Triamminreihe, folgeweise $\left[(H_2O)_2 \,.\, Co{(NH_3)_3 \atop Cl}\right]Cl_2$, Chlorodiaquotriamminchlorid (Triamminpurpureosalz) und $[(H_2O)_3 \,.\, Co(NH_3)_2]Cl_3$, Triaquotriamminchlorid (Triamminroseosalz) gebildet wird. Die Existenz des Triaquotriamminkobaltchlorids ist jedoch bloss auf den Zustand der Lsg. beschränkt. Denn diese liefert beim Verdunsten bei gew. T. fast ausschliesslich Dichrochlorid neben ganz wenig violetten Salzes $\left[(H_2O)_2 \,.\, Co{(NH_3)_3 \atop Cl}\right]Cl_2$ (?). Durch das geschilderte Verhalten des Dichrochlorids wird es verständlich, warum Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5**, 147) die Funktion der drei Cl-Atome falsch gedeutet hat (Werner und Miolati, O. **14**, 517 bis 520; Werner, Z. anorg. Ch. **8**, 161; vergl. Jörgensen, Z. anorg. Ch. **7**, 313).

Schliesslich ist Jörgensen (Z. anorg. Ch. **14**, 417) durch die Ueberführung des Dichrochlorids in ein Nitrat, Bisulfat, Dichrosilbersulfat und in Chlorodiaquotriamminsulfat, welche Verbindungen in Bezug auf ihre Entstehungsweise und Eigenschaften vollständige Analoge der entsprechenden Praseoverbindungen bilden, in Bezug auf die Funktion der Cl-Atome und H_2O-Moleküle in den Dichrosalzen zu derselben Ansicht gelangt, welche Werner auf Grund der Leitfähigkeitsbestimmungen ausgesprochen hat. Die erwähnte Analogie geht aus nachstehender Zusammenstellung deutlich hervor:

Praseosalze (1,6-Dichlorotetramminsalze)	Dichrosalze (Dichloroaquotriamminsalze)
$[Cl_2Co(NH_3)_4]Cl + H_2O$	$\left[{Cl_2 \atop H_2O}Co(NH_3)_3\right]Cl$
$[Cl_2Co(NH_3)_4]NO_3$	$\left[{Cl_2 \atop H_2O}Co(NH_3)_3\right]NO_3$
$[Cl_2Co(NH_3)_4]SO_4H$	$\left[{Cl_2 \atop H_2O}Co(NH_3)_3\right]SO_4H$
$[Cl_2Co(NH_3)_4]SO_4Ag$	$\left[{Cl_2 \atop H_2O}Co(NH_3)_3\right]SO_4Ag$
$\left[{Cl \atop H_2O}Co(NH_3)_4\right]SO_4$	$\left[{Cl \atop (H_2O)_2}Co(NH_3)_3\right]SO_4$

Hierdurch ist bezüglich der Konstitution des Dichrochlorids und seiner Reihe zwischen Werner und Jörgensen, abgesehen vom Prin-

zipe der Koordination und der räumlichen Betrachtungsweise auf der einen und der Vorstellung der Ammoniakketten auf der anderen Seite, Uebereinstimmung eingetreten und entfällt somit die Nothwendigkeit hier die vorhergegangene Kontroverse zwischen Werner (Z. anorg. Ch. **8**, 161; Werner und Miolati, O. **14**, 517; vergl. Piccini, Z. anorg. Ch. **8**, 117) und Jörgensen (ibid. **5**, 147; **7**, 300, 313; **14**, 417) mehr zu berücksichtigen, als es in Vorhergehendem geschehen ist.

Isomer mit dem vorhergehenden Salze ist möglicherweise das **graue Dichloroaquotriamminkobaltichlorid** $\left[{}^{Cl_2}_{H_2O}Co(NH_3)_3\right]Cl$. Es entsteht aus dem blaugrauen Chlorodiaquotriamminsulfat (S. 853 u. 854) durch wiederholtes inniges Verreiben mit konz. HCl und jedesmaliges Absaugen auf Thon bis zum Verschwinden der H_2SO_4-Reaktion in einer Probe des Produktes (Werner, Z. anorg. Ch. **15**, 156).

Saures Sulfat $\left[{}^{Cl_2}_{H_2O}Co(NH_3)_3\right]SO_4H$. 5 g Dichrochlorid werden mit 75 ccm halbkonz. H_2SO_4 verrieben. Der nach HCl riechende dünne Brei wird nach 24 Stunden auf Bimsstein abgesaugt und erst mit halbkonz. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 : 1 Vol. H_2O), dann mit absol. Alk. gewaschen. Ausbeute 6,2 g. Graugrüne kleine Nadeln, welche, in 10 Thln. eiskalten H_2O gelöst und in gekühlte halbkonz. H_2SO_4 eingegossen, gröbere blaugrüne Kryställchen liefern, unter dem Mikr. ziemlich lange, meist gestreifte, schief abgeschnittene, an den Enden häufig zerklüftete, nicht dichroitische Nadeln. Hierbei bleibt ein beträchtlicher Antheil mit violetter Farbe gelöst. Geht durch halbkonz. HCl sofort in Dichrochlorid über, sowie saures Praseosulfat in Praseochlorid. Löst sich mit saurer Reaktion in 5—6 Thln. kalten H_2O anfangs graugrün, sehr bald violettblau (nach Werner indigblau), dann violett (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **14**, 418).

Werner (Z. anorg. Ch. **15**, 153) erhielt das Salz in derben, glänzenden, fast schwarzen dichroitischen Prismen, indem er die kalt ges. Lsg. des kleinkryst. Sulfats allmählich mit dem halben Vol. konz. H_2SO_4 versetzte, von einer etwaigen Ausscheidung dekantirte und die Flüss. neben H_2SO_4 verdunsten liess. Die violett gewordene Lsg. scheidet bald, besonders rasch nach dem Erh. violettes Chlorodiaquotriamminsulfat in reichlicher Menge ab (Werner).

Dichloroaquotriamminkobaltisilbersulfat $\left[{}^{Cl_2}_{H_2O}Co(NH_3)_3\right]SO_4Ag$.

Eine Suspension von 0,5 g des vorhergehenden Sulfats in 6 ccm absol. Alk. wird bei 0° mit 6 ccm 5%iger Lsg. von $AgNO_3$ versetzt, einen Augenblick gerührt, rasch abgesaugt und, immer bei 0°, mit 50%igem, schliesslich mit absol. Alk. gewaschen. Zersetzt sich mit kaltem H_2O zu AgCl und einer blauen Lsg. Liefert mit Oxalsäure dasselbe blaue Salz $Co(NH_3)_3ClC_2O_4 + \frac{1}{2}H_2O$, welches aus Dichrochlorid entsteht (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **14**, 420). — Nach Werner (Z. anorg. Ch. **15**, 154) erhält man das Silbersalz durch Verreiben des feingepulverten sauren Sulfats mit 20%iger Lsg. von $AgNO_3$, Absaugen und Waschen mit Alk. als grasgrünes Pulver, welches im Exsiccator nach 1—2 Tagen dunkelgrau wird.

Nitrat $\left[\begin{matrix}Cl_2\\H_2O\end{matrix}Co(NH_3)_3\right]NO_3$. Durch Eingiessen der noch graugrünen eiskalten Lsg. von 1 g des zugehörigen sauren Sulfats in 10 Thln. H_2O in verd. HNO_3 oder durch Eintropfen von konz. HNO_3 in die kalt ges. Lsg. des Chlorids entsteht sofort ein dunkelgraugrüner Niederschlag des Nitrats, während ein grosser Theil vermuthlich als Chlorodiaquotriamminsalz violett gelöst bleibt. Ausbeute 0,5 g. Mikrosk. dichroitische Prismen (blaugrün, blassroth), häufig kreuzweise verwachsen, oft auch vierstrahlige Sterne oder quadratische Tafeln (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **14**, 421; Werner ibid. **15**, 154).

Chloroplatinat $[Co(NH_3)_3OH_2]_2 . 3PtCl_6 + 8H_2O$ aus kalt ges. Lsg. von Dichrochlorid und einer ca. 33%igen Lsg. von Na_2PtCl_6; rothbrauner glänzend krystallinischer Niederschlag, wlösl. in H_2O, unlösl. in Alk. Das Salz gehört wohl als $[Co(NH_3)_3(OH_2)_3]_2 . 3PtCl_6 + 6H_2O$ dem Triaquotriamminkobaltichlorid zu.

1,6-Dichlorodiaquodiamminkobaltisalze (Diaquopraseosalze) $\left[\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_2\end{matrix}Co(NH_3)_2\right]X$.

Grün lösl. Chlorid $\left[\begin{matrix}Cl_2 .\\(H_2O)_2 .\end{matrix}Co . (NH_3)_2\right]Cl$. Festes Kaliumdiamminkobaltnitrit wird mit konz. H_2SO_4 übergossen und hierzu so lange konz. HCl getropft, als weiteres Zutropfen noch starkes Aufbrausen bewirkt. Nach 24 Stunden hat sich aus der fast farblos gewordenen Flüss. ein schön grünes Salz in gut ausgebildeten Nadeln abgeschieden, welches nach Abgiessen der Flüss. auf poröser Platte getrocknet wird. Das Salz löst sich in H_2O rasch vorübergehend grün, dann blau, violett, roth. Aus der konz. blauen Lsg. fällt ein Ueberschuss von konz. HCl, ein dunkelmoosgrünes Salz in mikrosk. sternförmig vereinigten Krystallaggregaten. Beim Eindunsten der neutralen Lsg. dieses Produktes werden dichroitische Nadeln — hellgrün mit röthlichem Schimmer — des Diaquopraseochlorids erhalten. Seine wässerige Lsg., in den ersten Augenblicken smaragdgrün, wird bei gew. T. bald indigblau, bei längerem Stehen violett, wenn verd., schliesslich roth. Liefert mit einem Ueberschusse von KNO_2 grössere Kryst. von vermuthlichem Kaliumdiamminkobaltnitrit. Entsteht auch aus der in der Wärme bereiteten Lsg. des zugehörigen Bisulfats durch tropfenweisen Zusatz von konz. HCl und darauffolgende Kühlung mit Kochsalzeis in Form malachitgrüner Kryställchen. Das allmählich ausgeschiedene Salz wird mit Alk. und Ae. säurefrei gewaschen (Werner, Z. anorg. Ch. **15**, 170).

Aus der Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit (Werner und Miolati, O. **21**, 233) bei 0° und 25° folgt, dass das Salz unmittelbar nach vollendeter Lsg. sich wie ein binärer Elektrolyt verhält, und dass der Endzustand der Lsg. der vollständigen Ionisation der drei Cl-Atome, d. h. der Bildung von $[(OH_2)_4 . Co . (NH_3)_2]Cl_3$ entspricht. Indess deuten Abweichungen in den einzelnen Bestimmungsreihen darauf hin, dass mit der Zeit der Komplex $[(OH_2)_4 . Co . (NH_3)_2]$ innerhalb der Lsg. einem weiteren Zerfalle unterliegt (Zahlen im Originale).

Isomeres blau lösl. Chlorid $\left[\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_2\end{matrix}Co(NH_3)_2\right]Cl$ aus dem Chlorotriaquodiamminsulfat (S. 854) durch wiederholtes Verreiben mit konz. HCl zu dünnem Brei, welcher nach einigem Stehen jedesmal mit Alk. verd. und auf Thon abgesaugt wird, bis das Produkt keine H_2SO_4-Reaktion zeigt. Grünes in H_2O llösl. Pulver. Die Lsg. erscheint sofort blau (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 172).

Die Isomerie der beiden $\left[\begin{matrix}Cl_2\\(OH_2)_2\end{matrix}Co(NH_3)_2\right]Cl$ fasst Werner im Sinne nachstehender Raumformeln auf:

Cl
H_2O — NH_3
NH_3 — OH_2
Cl
Cl

Sich grün lösendes Chlorid

$Cl : Cl : OH_2 : OH_2 = 1 : 6 : 2 : 4$

Cl
NH_3 — OH_2
NH_3 — OH_2
Cl
Cl

Sich blau lösendes Chlorid

$Cl : Cl : OH_2 : OH_2 = 1 : 6 : 2 : 3.$

Grün lösl. saures Sulfat $\left[\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_2\end{matrix}Co(NH_3)_2\right]SO_4H$. Zu je 25 ccm einer bei Kochsalz-Eis-Kühlung durch Zutröpfeln hergestellten Mischung von H_2SO_4 vom SG. 1,85 und HCl vom SG. 1,186 werden unter gleicher Kühlung je 3 g $(NO_2)_4Co(NH_3)_2K$ gebracht und während einiger Stunden bei niedrig gehaltener T. zeitweilig umgerührt. Das nach 24 Stunden abgeschiedene grüne Salz wird behufs Reinigung durch wiederholtes Verreiben und Stehenlassen mit konz. HCl u. s. w. in das Chlorid umgewandelt, dieses bis zum Aufhören der Entwickelung von HCl mit konz. H_2SO_4 zu einem dünnen Brei verrieben und verrührt und nun nach Zusatz von etwas absolutem Alk. das Salz abgesaugt und mit Alk., schliesslich mit Ae. gewaschen. Oder es wird das erwähnte Chlorid viermal nach einander mit einer unter Kühlung bereiteten Mischung von 2 Vol. konz. H_2SO_4 und 1 Vol. konz. HCl zu einem dünnen Brei verrieben und jedesmal nach einstündigem Stehen auf Thon abgesaugt u. s. w. Hellmalachitgrünes Pulver mit etwas Blaustich. In schön ausgebildeten malachitgrünen Nadeln erhält man das Salz, indem man dessen bei gew. T. bereitete und filtr. wässerige Lsg. allmählich unter Vermeidung von Erw. mit $\frac{1}{2}$ Vol. konz. H_2SO_4 versetzt, von der geringen Ausscheidung abgiesst und 1—2 Tage im Vakuum über H_2SO_4 stehen lässt. Sehr llösl. in H_2O mit anfangs rein grüner Farbe, welche bald, besonders beim Verdünnen, in Blau übergeht (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 166).

Grün lösl. Nitrat $\left[\begin{matrix}Cl_2\\(H_2O)_2\end{matrix}Co(NH_3)_2\right]NO_3$. Die möglichst konz. Lsg. des Dichlorodiaquodiamminbisulfats wird allmählich unter Kühlung mit konz. HNO_3 versetzt. Der erhaltene dunkelgrüne Niederschlag wird mit Alk. und Ae. säurefrei gewaschen, behufs Reinigung 3mal mit konz. HNO_3 verrieben, jedesmal nach kurzem Stehen auf Thon abgesaugt

und schliesslich mit Alk. und Ae. säurefrei gewaschen. Löst sich in H_2O mit dunkelgrasgrüner Farbe, welche nach einiger Zeit dunkelblau wird. Zersetzt sich beim Aufbewahren (Werner, Z. anorg. Ch. **15**, 170).

Sulfitodiaquotriamminkobaltisalze

$$\left[(H_2O)_2Co(NH_3)_3so_3\right]^{SO_3}_{X} \text{ oder } [(H_2O)_2Co(NH_3)_3SO_2]X.$$

Sulfitodiaquotriamminkoboltinatriumsulfit $Co(NH_3)_3(H_2O)_2 . SO_3 . SO_3Na + 5H_2O$ aus Karbonatotetramminchlorid oder aus $[Co(NH_3)_4 . SO_3]SO_3NH_4$ durch Kochen mit ammoniakalischer Natriumbisulfitlsg. Dunkelgelbe spitze rhomboëdrische Kryst. (Hofmann und Reinsch, Z. anorg. Ch. **16**, 395). Davon nicht bloss in Bezug auf den Krystallwassergehalt, sondern auch im physikalischen und chemischen Verhalten verschieden ist

$Co(NH_3)_3(H_2O)_2 . SO_3 . SO_3Na + 2H_2O$ aus $Co_2(SO_3)_3(NH_3)_2 + 3H_2O$ (S. 813) durch Digestion mit ammoniakalischer Lsg. von $NaHSO_3$. Goldgelbe glänzende Blätter. Die Konstitution dieser Verbindung ist unbekannt (Hofmann und Reinsch, Z. anorg. Ch. **16**, 396).

Elektrolytisch nicht dissociirbare Kobaltammine vom Typus $[X_3Co(NH_3)_3]$.

Trinitritotriamminkobalt (Werner) oder Triamminkobaltnitrit, Dinitrotriamminkobaltnitrit (Jörgensen) $[(NO_2)_3Co(NH_3)_3]$ existirt nach Werner in zwei isomeren Formen, nach Jörgensen bloss in einer Form. Hierauf wird weiter unten näher eingegangen werden.

Darstellung und Bildungsweisen. a) Aus Nitratotriamminnitrat, indem man 8 g davon mit 75 ccm H_2O und 10 g $NaNO_2$ bis zur vollständigen Lsg. erw., einige Tropfen Essigsäure hinzufügt, abkühlt, das ausgeschiedene Produkt nach 24 Stunden abfiltr. und mit kaltem H_2O wäscht; Ausbeute etwa 5 g an aus heissem essigsaurem H_2O umkryst. Verbindung. — b) Aus Dichrochlorid auf die nämliche Weise; Ausbeute 85 % des Ausgangsmaterials. — Das Erdmann'sche Verfahren (J. pr. **97**, 412) ist wenig ergiebig und die Vorschrift von Gibbs (Proc. Amer. Acad. **10**, 14) in hohem Grade irreführend. Gut brauchbar wurde letztere in nachstehender Modifikation: c) 10 g Kobaltkarbonat, in der fast zureichenden Menge verd. HCl gelöst, wurden auf 50 ccm gebracht, eine Lsg. von 20 g NH_4Cl und 27 g $NaNO_2$ in 150 ccm H_2O und 5 ccm 20%igem NH_3 hinzugefügt und der freiwilligen Oxydation überlassen. Das sich allmählich ausscheidende Produkt wird durch Umkryst. aus heissem essigsaurem H_2O von nebenher gebildetem weniger lösl. Croceokobaltdiamminkobaltnitrit

$$[(NO_2)_2Co(NH_3)_4]\,[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$$

getrennt. (Bezüglich anderer Hauptprodukte, welche entstehen, wenn andere als die hier angegebenen Mengen NH_3 verwendet werden, siehe Jörgensen, Z. anorg. Ch. **7**, 303; **17**, 435.) — d) Durch ½stündiges Erh. von Ammoniumdiamminkobaltnitrit (10 g, gelöst in 120 ccm lauem H_2O, mit 6 ccm konz. NH_3). Vermuthlich entsteht hierbei primär Isoxanthokobaltdiamminkobaltnitrit, welches weiterhin zu Triamminnitrit

und Flavokobaltdiamminkobaltnitrit zerfällt, worauf letzteres schliesslich in Triamminnitrit umgewandelt wird:

$$[NO_2 . Co(NH_3)_5] . [(NO_2)_4 . Co(NH_3)_2]_2$$
Isoxanthokobaltdiamminkobaltnitrit

$$= [(NO_2)_2 . Co(NH_3)_4] . [(NO_2)_4Co(NH_3)_2]$$
Flavokobaltdiamminkobaltnitrit

$$+ (NO_2)_2 . Co . (NH_3)_3 . NO_2$$

$$[(NO_2)_2 . Co(NH_3)_4] . [(NO_2)_4 . Co(NH_3)_2] = 2(NO_2)_2 . Co(NH_3)_3 . NO_2.$$

Hierbei wurde vermuthungsweise die intermediäre Bildung des Isoxantho- und nicht des Xanthodiamminnitrits angenommen, weil sich gezeigt hat, dass letzteres im Gegensatze zum Flavosalze durch Erh. mit (essigsaurem) H_2O nicht in Dinitrotriamminnitrit übergeführt werden kann (a—d, Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5,** 190—193; **7,** 308 bis 310). — e) Nach vielfach variirten Versuchen Jörgensen's (Z. anorg. Ch. **13,** 175—179) erhält man bei einer der Erdmann'schen (III, 417) ähnlichen Arbeitsweise im Maximum ¼ des Co als — mit dem nach den vorstehenden Verfahrungsarten gewonnenen identisches — Triamminnitrit, wenn man verfährt wie folgt. Zu einer Lsg. von 27 g $NaNO_2$ in 200 ccm 20%igem NH_3 wird eine auf 50 ccm gebrachte Lsg. von 10 g Kobaltkarbonat in der eben zureichenden Menge HCl gegossen und durch die Mischung 4 Stunden lang Luft gesaugt; dann wird während 3 Tage im Zuge stehen gelassen, die dunkelbraune Mutterlauge abfiltr., das Ungelöste mit kaltem H_2O chlorfrei gewaschen und fraktionirt mit heissem essigsaurem H_2O ausgezogen. Die ersten Extrakte scheiden beim Erkalten das Triamminnitrit, die späteren Croceodiamminnitrit aus. Ersteres wird aus heissem essigsaurem H_2O umkryst. Wird von dieser Vorschrift entweder in den Mengenverhältnissen der Ingredienzien oder in der Durchführung der Oxydation mittelst Luft oder in der Art der Verdunstung des überschüssigen NH_3 abgewichen, so werden die Ausbeuten an Triamminkobaltnitrit unter Umständen bis auf Null herabgedrückt, während sich die der Nebenprodukte — Croceo- und Xanthosalze, Croceodiamminnitrit — je nach der Arbeitsweise in verschiedener Richtung erhöht, derart, dass das entsprechend modifizirte Verfahren mit Vortheil etwa zur Darstellung von Croceosulfat verwendet werden kann (siehe S. 861). — f) Werner erhielt die Verbindung (Z. anorg. Ch. **15,** 166) einmal sehr rein in nachstehender Weise. 50 g Kobaltkarbonat wurden in der eben zureichenden Menge HCl gelöst, und auf 1000 ccm gebracht. Darin wurden 350 g NH_4Cl gelöst und zu der auf 50° erw. Lsg. wurde eine ebenso warme Lsg. von 500 g KNO_2 in der gleichen Menge H_2O zugesetzt. Die Mischung blieb 1—2 Stunden bei 50—60° stehen, wobei die zuerst unter Aufbrausen dunkelbraun gewordene Flüss. allmählich mehr braungelb wird. Das nach dem Erkalten kleinkrystallinisch abgeschiedene Produkt wird durch Schlämmen von einer beigemengten pulverigen Substanz befreit und nach dem Umkryst. aus heissem H_2O schliesslich in gelben tafeligen Kryställchen erhalten. — g) „Erdmann's Triamminkobaltnitrit" erhielt Werner (Z. anorg. Ch. **8,** 188) sowohl nach Erdmann's Verfahren als auch aus dem bei diesem erhaltenen Salzgemenge durch heisse Ausfällung des darin enthaltenen Xanthosalzes durch Ammoniumoxalat und des Croceosalzes

durch $(NH_4)_2SO_4$ und Erkaltenlassen des Filtrates der beiden Fällungen in grossen gelbbraunen Nadeln (Werner und Miolati, O. **12**, 35; Werner, Z. anorg. Ch. **8**, 178 u. 179). Jörgensen (Z. anorg. Ch. **7**, 301) vermochte das Salz niemals in dieser Form zu erhalten, auch wenn er sich des Verfahrens von Erdmann bediente (Z. anorg. Ch. **13**, 175—179). Er bestreitet (Z. anorg. Ch. **13**, 175) die Fällbarkeit des Xanthooxalats und des Croceosulfats aus heisser Lsg., ausser wenn sie ganz konz. ist, und findet es unverständlich, wie Werner durch das bezügliche Verfahren überhaupt zu einem reinen Triamminnitrit gelangen konnte, und dass er die einzigen zwei Salze, welche sich durch den Erdmann'schen Prozess bilden, nämlich das gewöhnliche (Gibbs'sche) Triamminnitrit und das Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit nicht erwähnt. — h) Aus Dichrochlorid durch Erh. mit einer Lsg. von $NaNO_2$ (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **7**, 300).

Eigenschaften. Nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5**, 147; **7**, 300) wird sowohl nach dem Verfahren von Erdmann als auch nach dem von Gibbs in der von ihm angewendeten Modifikation die Verbindung stets in rhombischen Tafeln erhalten. Nach Werner (Z. anorg. Ch. **8**, 174) bildet das nach Erdmann und nach g) gewonnene Trinitritotriamminkobalt flache Nadeln, das nach Gibbs dargestellte rhombische Tafeln. Später (Z. anorg. Ch. **13**, 172) fand Jörgensen, dass die Verbindung, auf welchem Wege immer entstanden, bei geringfügiger Aenderung der Bedingungen in verschiedenen Formen kryst., so in rhomboidalen Blättchen aus kochender schwach essigsaurer, in dünnen gelbbraunen Nadeln bei 85° aus rein wässeriger und aus heisser stark essigsaurer Lsg.

Die Theorie von Werner fordert, dass Verbindungen vom Typus des Triamminkobaltnitrits der elektrolytischen Dissociation unfähig seien. Thatsächlich ist die molekulare elektrische Leitfähigkeit der beiden Triamminnitrite minimal. Sie beträgt für jedes derselben bei 25° ungefähr 6 (Werner und Miolati, O. **12**, 35; Werner, Z. anorg. Ch. **8**, 177 u. ff.). Eine genauere Messung (Werner und Miolati, O. **21**, 227), welche wegen der Nothwendigkeit der Ablesung am Ende der Brücke und wegen des unscharfen Tonminimums grossen Schwierigkeiten begegnete, ergab für $v = 500$ $\mu = 1{,}46$ und $v = 1000$ $\mu = 1{,}64$. Dies schliesst nach Werner aus, dass die Verbindungen gemäss Jörgensen's Auffassung (siehe S. 877) konstituirt seien. Vergl. hierzu Jörgensen (Z. anorg. Ch. **7**, 299 u. ff.).

Das Trinitritotriamminkobalt gibt keine Fällungen mit $AgNO_3$, K_2CrO_4, KJ_3 und keine Rothfärbung mit Tl_2SO_4, ist somit von den S. 838, 845, 863, 866, 884, 885 beschriebenen Doppelsalzen gleicher empirischer Zusammensetzung bestimmt verschieden (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 192).

Eine der drei NO_2-Gruppen verhält sich anders als die übrigen, insoferne sie bei Einwirkung kalter halbkonz. HCl durch Cl ersetzt wird unter Bildung von Dinitrotriamminchlorid (Chlorodinitritotriamminkobalt) und bei kurzem Erh. mit NH_3 und NH_4NO_3 gegen NH_3NO_3 vertauscht wird unter Bildung von Flavonitrat (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **7**, 313). Nach Werner (Z. anorg. Ch. **8**, 174) liefert sowohl das Trinitritotriamminkobalt von Gibbs als auch das von Erdmann

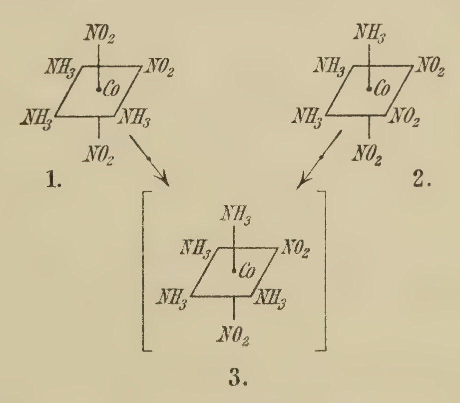
mit konz. HCl Dichrokobaltchlorid, während beide Modifikationen durch halbverd. HCl in isomere Formen des Chlorodinitritotriamminkobalt übergeführt werden. Die isomeren Verbindungen $\frac{Cl}{(NO_2)_2}Co(NH_3)_3$ liefern mit NH_3 in gleich guter Ausbeute Flavokobaltnitrit. Nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **13**, 172) handelt es sich beim Dinitrotriamminkobaltchlorid wie beim Trinitritotriamminkobalt keineswegs um Isomerie, sondern bloss um Polymorphie (siehe S. 878).

Konstitution und Konfiguration. Aus seinen in Vorstehendem angeführten Beobachtungen leitet Jörgensen für die Verbindung die Formel $[(NO_2)_2Co(NH_3)_3]NO_2$ oder

$$\begin{matrix}NO_2\\NO_2\end{matrix}{>}Co{-}NH_3{-}NH_3{-}NH_3{-}NO_2$$

ab, d. h. er betrachtet sie als Dinitrotriamminkobaltnitrit. Den Beweis für die Existenz zweier isomerer Verbindungen $(NO_2)_3Co(NH_3)_3$ sieht er als nicht erbracht an.

Nach Werner befinden sich sämmtliche NO_2-Gruppen des Trinitritotriamminkobalts, sowie die NH_3-Moleküle innerhalb der Koordinationssphäre des Co und sind somit nicht elektrolytisch abspaltbar. Er sieht die Existenz von zwei isomeren Trinitritotriamminkobalten für erwiesen an und erklärt sie durch Annahme verschieden räumlicher Vertheilung der NO_2- und NH_3-Gruppen in den Molekülen. Nimmt man mit ihm (Z. anorg. Ch. **8**, 181) für die beiden Trinitritotriamminkobalte die Raumformeln 1 und 2, für das Flavonitrit 3 an, so wird die Bildung des letzteren aus den ersteren leicht verständlich:



Die durch 1 ausgedrückte Konfiguration weist Werner der nach Gibbs, die durch 2 veranschaulichte der nach Erdmann dargestellten Verbindung zu. Vergl. hierzu die bezüglichen Ausführungen auf S. 818—720.

Chlorodinitritotriamminkobalt(Dinitrotriamminkobaltchlorid)$[(NO_2)_2 . Co(NH_3)_3 . Cl]$ aus Trinitritotriamminkobalt und HCl. 10 g des Triamminsalzes werden mit 100 ccm halbkonz. HCl unter zeitweiligem Rühren 24 Stunden stehen gelassen, dann mit ebensolcher HCl schliesslich mit Alk. gewaschen und neben H_2SO_4 getrocknet. Ausbeute 7,1 bis 7,3 g Rohprodukt, nach der Reinigung 5 g. Zur Reinigung werden

Antheile von 1,5 g in 20 ccm heissen essigsauren H_2O gelöst, nach Abkühlung bis auf 50° mit 10 ccm konz. HCl versetzt, schnell abgekühlt; nach 24 Stunden wird die Ausscheidung von der Lauge getrennt, mit halbkonz. HCl und schliesslich mit Alk. gewaschen. Fast zinnoberrothe schön glänzende oft mehrere Millimeter breite quadratische Tafeln. Ziemlich schwer mit gelber Farbe lösl. in kaltem H_2O, weit leichter nach Zusatz von verd. HNO_3, llösl. mit intensiv braunrother Farbe in heissem H_2O (Zusatz von etwas Essigsäure zur Verhütung der Zersetzung!); aus der frisch und kalt bereiteten Lsg. fällt $AgNO_3$ sofort alles Cl. Lässt sich durch $NaNO_2$ sehr vollständig in Triamminnitrit zurückverwandeln und liefert beim Erw. mit konz. HCl nahezu die theoretische Menge von Dichrokobaltchlorid und ebenso glatt saures Flavokobaltnitrat beim Aufkochen mit ammoniakalischer Lsg. von NH_4NO_3, schnellem Abkühlen und Zusatz von verd. HNO_3. Erst bei mehrstündigem Erh. eines derartigen Gemenges bildet sich (durch Eintritt von NH_3 ins Flavosalz) Xanthonitrat. Aus allen diesen Umwandlungen ergibt sich nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. 7, 310 ff.) für das Dinitrotriamminkobaltnitrit die Struktur

$$\begin{matrix} NO_2 \\ NO_2 \end{matrix} > Co—NH_3—NH_3—NH_3—Cl.$$

Durch 15 Minuten langes Erh. einer schwach essigsauren Lsg. des $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_3 . Cl$ im Wasserbade wird die Lsg. ohne bemerkbare Gasentwickelung heller und scheidet beim Erkalten $(NO_2)_3 . Co . (NH_3)_3$ in langen gelbbraunen Nadeln ab, der Menge nach der Gleichung

$$2(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . Cl = (NO_2)_3 . Co . (NH_3)_3 + (NO_2) . Co . (NH_3)_3 . Cl_2$$

entsprechend. Das Nitrotriamminkobaltdichlorid wurde nicht isolirt. Die Lsg., welche es enthalten sollte, liefert mit $NaNO_2$ kein Triamminkobaltnitrit, sondern Ammoniumkobaltinitrit in erheblicher Menge (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **13**, 183).

Behandelt man in oben beschriebener Weise das nach Erdmann's Verfahren gewonnene Trinitritotriamminkobalt mit halbverd. HCl, so erhält man (Werner, Z. anorg. Ch. **8**, 179) ein Chlorodinitritotriamminkobalt, welches mit dem von Jörgensen dargestellten isomer ist. Es bildet gelbbraune, silberglänzende Blättchen, unter dem Mikroskop kreuzförmig vereinigte, federförmige Krystallaggregate. Nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **13**, 172) ist jedoch keine Isomerie anzunehmen, sondern ähnlich wie das Trinitritotriamminkobalt zeigt $\begin{matrix} Cl \\ (NO_2)_2 \end{matrix} Co(NH_3)_3$ die Eigenthümlichkeit, unter verschiedenen Bedingungen verschieden zu kryst.: in quadratischen Tafeln, in bis mehrere Centimeter langen Prismen und auch in anderen Formen (siehe S. 876).

Die molekulare elektrische Leitfähigkeit bei 25° ist nur wenig grösser als die eines binären Elektrolyten:

v	125	250	500	1000	2000 L.
μ	113,1	121,3	127,5	138,7	159,1

Die an sich etwas zu hohen Werthe und ihr verhältnissmässig erhebliches Ansteigen mit der Verdünnung dürfte sich durch die Veränderung der wässerigen Lsg. erklären, welche sich auch durch eine Zunahme

der Leitfähigkeit bei längerem Stehen und durch Nachdunkeln derselben kund gibt (Petersen, Z. anorg. Ch. **13,** 181). Bei der Beurtheilung obiger Messungen Petersen's kommt in Betracht, dass die Verbindung weder beim Verdunsten in hydratischer Form hinterbleibt, noch in der Lsg. selbst als Hydrat existirt. Letzteres wird daraus geschlossen, dass die Verbindung aus ihrer wässerigen Lsg. durch festes NH_4Cl in wasserfreiem Zustande abgeschieden wird (Jörgensen ibid. 182). Aus Leitfähigkeitsbestimmungen von Werner und Miolati (O. **21,** 225) ergibt sich jedoch das Gegentheil: Die Verbindung besitzt, möglichst rasch bei 0° in H_2O gelöst und gemessen, eine molekulare Leitfähigkeit, welche weit unter der eines binären Elektrolyten liegt, jedoch mit der Zeit rasch zunimmt. Dies ist nur durch die Annahme zu erklären, dass $\genfrac{}{}{0pt}{}{(NO_2)_2}{Cl\,.} \cdot Co(NH_3)_3$ an sich kein Ion enthält, aber bei Berührung mit H_2O das Salz

$$\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{(NO_2)_2}{H_2O\,.} \cdot Co(NH_3)_3\right]Cl$$

durch Hydratation und mit dieser einhergehende Ionisation des Cl bildet. Bei der Herstellung der Lsg. in der elektrolytischen Zelle mit einem Zeitaufwande von 5 Minuten bei 0° und der Verdünnung 256 ergab die erste Messung $\mu = 28{,}69$, die späteren

nach Minuten	2	5	8	30	60	205
μ	32,13	34,67	36,99	40,83	44,19	56,70.

Nach dem Stehen der Lsg. bei 25° wurde gefunden

für v	256	512	1024
μ	125,0	127,2	129,0,

Werthe, welche den von Petersen bei 25° beobachteten nahe kommen. Der Endwerth der molekularen Leitfähigkeit bei 0°, welcher auf

$$\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{(NO_2)_2}{OH_2\,.} \cdot Co\,.\,(NH_3)_3\right]Cl$$

zu beziehen ist, kommt dem Anfangswerth des Nitritochlorotetrammin-kobaltchlorid $\left[\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{Cl\,.} \cdot Co\,.\,(NH_3)_4\right]Cl$ 68,06 bei 0° und v = 240,3 sehr nahe. Vergl. hierzu die Bemerkungen Jörgensen's (Z. anorg. Ch. **14,** 412) und S. 867.

Bromodinitritotriamminkobalt (Dinitrotriamminkobaltbromid)

$$[(NO_2)_2Co\,.\,(NH_3)_3Br]$$

aus 5%iger Lsg. des Chlorids in warmem essigsaurem H_2O durch Zusatz von ½ Vol. dest. HBr. Dem Chlorid ähnlich (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **7,** 315).

Sulfatodinitritotriamminkobalt (Dinitrotriamminkobaltsulfat)

$$[\{(NO_2)_2\,.\,Co\,.\,(NH_3)_3\}_2SO_4] + 2H_2O$$

aus warmer essigsauer-wässeriger Lsg. des Chlorids durch Zusatz von verd. H_2SO_4 und Alk. Anfangs amorpher, nach einigem Stehen unter der Mutterlauge deutlicher krystallinischer gelbbrauner Niederschlag (flache, schräg abgeschnittene Prismen), in kaltem H_2O schwer lösl.,

in heissem bei Gegenwart von etwas Essigsäure llösl. Lässt sich durch HCl leicht in das zugehörige Chlorid, durch $NaNO_2$ in das Triamminnitrit umwandeln (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **7**, 315).

Trinitratotriamminkobalt (Nitratotriamminkobaltnitrat) $[Co(NH_3)_3(NO_3)_3]$ nach Jörgensen $NO_3—Co<^{NH_3 . NO_3}_{NH_3 . NH_3 . NO_3}$. 50 g Kobaltnitrat mit etwa 44 % Co werden in der gerade zureichenden Menge verd. HNO_3 gelöst, festes NH_4NO_3 zugefügt, die etwa 400 ccm betragende Flüss. mit 20%igem NH_3 zu 1 L. ergänzt, ohne Rücksicht auf das sich gewöhnlich ausscheidende Kobaltoammoniaknitrat durch 36—48 Stunden der Wirkung eines durchgesaugten kräftigen Luftstromes und schliesslich die schwarze Flüss. sammt etwaigen Ausscheidungen bis zum fast völligen Verschwinden des NH_3-Geruches durch 5—6 Tage einem starken Luftzuge ausgesetzt. Der erhaltene dicke Brei wird mit verd. HNO_3 (1 Vol. HNO_3 vom SG. 1,39 : 2 Vol. H_2O) aufs Filter gebracht, woselbst Vortmann's Anhydrooxykobaltiaknitrat verbleibt, während das tiefrothe Filtrat vermuthlich Aquopentamminkobaltnitrat enthält. Jedenfalls scheidet es nach Abdampfen bis auf 700 ccm beim Erkalten das Nitratopentamminnitrat aus, welches nach dem Waschen mit verd. HNO_3 (1 : 2) kaltem H_2O und Alk. rein ist. Ausbeute 30 g. Das tiefviolette Filtrat des rohen Nitratopentamminsalzes hinterlässt, auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht und durch Ausziehen mit verd. HNO_3 von NH_4NO_3 befreit, Nitratotriamminkobaltnitrat — 22 g — als schönes rothviolettes Pulver, unter dem Mikroskope gerade abgeschnittene Prismen. Etwas, jedoch weniger reines, Salz lässt sich durch Eindampfen der noch stark gefärbten Mutterlauge gewinnen. Die Verbindung ist als solche in kaltem H_2O unlösl., geht jedoch in der Kälte im Verlaufe mehrerer Stunden, rascher beim Erw. mit H_2O, vermuthlich als **Aquotriamminkobaltnitrat** $Co(NH_3)_3H_2O(NO_3)_3 + 2H_2O$, in Lsg., welches in Form zerfliesslicher karmoisinrother Krystallwarzen hinterbleibt, wenn die Flüss. neben H_2O verdunstet. Bei 100° verliert dieses Salz 2 Mol. H_2O. Der Trockenrückstand unterscheidet sich vom Trinitratotriamminkobalt durch seine Zerfliesslichkeit. Dieses vermuthliche Aquosalz entsteht intermediär, wenn man das Trinitratotriamminkobalt durch 24stündiges Stehenlassen mit der 5fachen Menge H_2O und weiteres 24stündiges Stehenlassen mit 4 Vol. konz. HCl in Dichrokobaltchlorid umwandelt (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 185). Das Aquotriamminkobaltnitrat wird von Werner und Miolati (O. **14**, 520) als **Triaquotriamminkobaltnitrat** $[(H_2O)_3 . Co . (NH_3)_3](NO_3)_3$ aufgefasst und hierdurch die Aehnlichkeit der Reaktionen seiner Lsg. mit der des Dichrochlorids, sowie die leichte Umwandelbarkeit des einen in das andere Salz erklärt. Siehe S. 841 u. 870.

Sulfodi-trithiokarbonato-triamminkobalt $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ oder $[S\{(Co . CS_3 . (NH_3)_3 . \}_2]$, nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **19**, 117)

$$CS_3\overline{(NH_3)_3}Co . S . Co . \overline{(NH_3)_3}CS_3$$

entsteht durch Einleiten von NO in eine wässerige Mischung von $Co(OH)_2$, NH_3 und CS_2 (Wiede und K. A. Hofmann, Z. anorg. Ch.

11, 379; K. A. Hofmann ibid. **14,** 263; vergl. Wiede und Hofmann ibid. **8,** 321). Das NO scheint nur mechanische Wirkung auszuüben. Denn die Verbindung entsteht auch durch Einwirkung von Kobalthydroxyd auf die eben sich bildende Verbindung von CS_2 und NH_3, hingegen nicht — sondern eine von ihr verschiedene amorphe schwarze Substanz — durch Einwirkung einer Lsg. von thiokohlensaurem Ammonium auf $Co(OH)_3$ bei Gegenwart von überschüssigem NH_3. Bei der erstangegebenen Bildungsweise färbt sich die Flüss. gelb dann grün, schliesslich schwarz, worauf sich allmählich das Produkt in schweren diamantglänzenden schwarzen Rhomboëdern ausscheidet neben amorphen Nebenprodukten, welche von den Kryst. durch Schlämmen mit Alk. getrennt werden.

Die Verbindung löst sich, anscheinend unter Zersetzung mit dunkelgelbgrüner Farbe in H_2O und kann daher nicht umkryst. werden. NaOH löst in der Kälte mit derselben Färbung ohne Entwickelung von NH_3, treibt jedoch bei andauerndem Kochen allen N als NH_3 aus. Beim Erh. für sich bildet die Substanz CS_2. Sie färbt thierische Haut intensiv braun. Wird durch monatelanges Stehen mit 10%igem NH_3 in lose bedecktem Kolben in **Thiosulfatodi-trithiokarbonato-triamminkobalt** $C_2S_8Co_2(NH_3)_6O_3 = [S_2O_3\{Co\,.\,CS_3\,.\,(NH_3)_6\}_2]$ — dunkelbraune Krystallblätter — und die Verbindung $\mathbf{CoS_2O_6(NH_3)_5}$ — braune krystallinische Krusten — umgewandelt. Jedenfalls wird durch diese Behandlung nicht der Eintritt von weiteren NH_3-Molekülen in die ursprüngliche Verbindung bewirkt. Rauchende HCl bildet allmählich bei gew. T. eine blaue Lsg. und ein schwarzes krystallinisches Produkt $\mathbf{Co_2C_2Cl_2S_{14}O_{10}H_{26}}$, 60%ige Essigsäure bei mehrtägiger Einwirkung in der Kälte und bei Luftabschluss H_2S, eine Co-haltige Lsg. und ein schwarzes blätterig-krystallinisches Pulver

$$\mathbf{(CS_3)_3Co_2(NH_3)_2C_2H_4O_2 + 4H_2O}.$$

Essigsäureanhydrid wirkt nur langsam ein und bildet bei gew. T. im Verlaufe von 4 Tagen ein schwarzes glänzendes Krystallpulver $\mathbf{C_2S_8Co_2(NH_3)_5}$ (?). Diazobenzolnitrat wandelt bei Gegenwart von H_2O bei 0^0 die Verbindung in $\mathbf{C_2S_8Co_2(NH_3)_5\,.\,H_2O}$ um. Wichtig ist die Einwirkung von HNO_2 bei Gegenwart von H_2O. Sie führt zur Bildung von Erdmann's Kobalttriamminnitrit, d. h. zum Ersatze der Trithiokohlensäurereste und des $\overset{II}{S}$ durch die entsprechende Zahl von NO_2-Gruppen. Hierdurch ist nachgewiesen, dass die Substanz zu demselben Verbindungstypus gehört wie $Co(NO_2)_3(NH_3)_3$. $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$ enthält keines der NH_3-Mol. zwischen Co und S eingelagert. Denn in diesem Falle müsste es die Reaktionen der Sulfide oder Trithiokarbonate geben (Färbung mit Nitroprussidnatrium, Bildung von Ag_2S mit Ag, Bildung von Merkaptanen mit Alkyljodiden), was es jedoch nicht thut.

In naher Beziehung zu der oben beschriebenen Substanz steht die Verbindung $\mathbf{CS_4CoH(NH_3)_3}$ vermuthlich $CS_3Co\genfrac{}{}{0pt}{}{SH}{(NH_3)_3}$, nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **19,** 117) $HSCo\underset{\cdot\,(NH_3)_3\,\cdot}{\overline{\qquad\qquad}}CS_3$.

Sie entsteht in Form matt graphitglänzender, in ganz dünnen Schichten grün durchsichtiger Prismen, denen der Hornblende ähnlich,

durch Einwirkung von $Co(OH)_3$ auf $C_2S_7Co_2(NH_3)_5 . 2H_2O$ und dieses in Form dünner Prismen — im auffallenden Lichte grün, im durchfallenden braunroth —, wenn man verfährt wie bei der Darstellung von $C_2S_7Co_2(NH_3)_6$, nur dass man statt $Co(OH)_2$ $Co(OH)_3$ verwendet, wie es durch Oxydation von $Co(OH)_2$ durch H_2O_2 erhalten wird.

Nach Hofmann gehört die Verbindung zu den elektrolytisch nicht disociirbaren Verbindungen $CoX_3(NH_3)_3$. Jörgensen (l. c.) erklärt die Nichtexistenz von Ionen in der Verbindung im Sinne der älteren Theorie durch die Annahme, dass die zweiwerthigen CS_3-Reste zwar an NH_3, gleichzeitig aber auch direkt an Co gebunden sind und hierdurch die Fähigkeit verloren haben, als Ionen abgespalten zu werden.

Chlorooxaloaquotriamminkobalt $\left[{Cl \atop OH_2} Co {C_2O_4 \atop (NH_3)_3}\right]$. Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat (S. 854) wird mit konz. HCl gut verrieben und überschichtet, einige Minuten erw., mit ebenso viel H_2O versetzt, als HCl verwendet worden, und erkalten gelassen. Dabei scheidet sich die Verbindung als feines violettes Pulver aus, welches von der violetten Flüss. getrennt und mit H_2O neutral gewaschen wird. Auch in warmem H_2O vollkommen unlösl. (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 163).

Die vorstehende Verbindung steht der von Jörgensen dargestellten Verbindung ${Cl \atop C_2O_4} Co(NH_3)_3 + {}^1/_2 H_2O$ sehr nahe oder ist vielleicht mit ihr isomer (Werner l. c. 150). Diese Substanz entsteht aus Dichrokobaltchlorid beim Erw. mit dem gleichen Gewicht Oxalsäure in 10%iger Lsg. Sie scheidet sich unter diesen Umständen als indigblaues glänzendes Krystallpulver ab, während die obenstehende Flüss. roth wird. Beim Uebergiessen von 2 g Dichrochlorid mit 40 ccm halbges. Oxalsäurelsg. löst sich jenes mit tiefblauer Farbe, worauf bei schwachem Erw. sich obiges Oxalochlorid als indigblauer Niederschlag schwach oder nicht dichroitischer rhombischer Tafeln ausscheidet. Ausbeute in beiden Fällen 1,35 g aus 2 g Dichrochlorid. In ganz glatter Weise und in der Kälte erfolgt die Umbildung bei Anwendung einer Lsg. von Oxalsäure in einer Mischung gleicher Vol. von H_2O und Alk. von 95%. Das Salz löst sich bei längerem Stehen mit H_2O im Lichte ein wenig mit rother Farbe (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **11,** 434).

Nitritooxalotriamminkobalt $\left[{NO_2 \atop C_2O_4} Co(NH_3)_3\right]$. Eine warm hergestellte und filtr. Lsg. von Oxalodiaquotriamminkobaltinitrat wird mit einigen Tropfen Essigsäure, dann mit $NaNO_2$ versetzt, der entstandene mit H_2O gewaschene Niederschlag mit verd. H_2SO_4 verrieben bis zum Aufhören der Entwickelung von Stickoxyden, säurefrei gewaschen und neben H_2SO_4 getrocknet. Ziegelrothe, fettglänzende schuppige Kryställchen, in H_2O vollkommen unlösl. (Werner, Z. anorg. Ch. **15,** 164).

Tetranitritodiamminkobaltisaure Salze (Diamminkobaltnitrite) $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]\overset{I}{M}$. In diesen Verbindungen verhalten sich

nach Jörgensen 2 der NO_2-Gruppen anders als die übrigen insoferne als 1. NH_3 am sichersten bei Gegenwart von Ammoniumsalzen, aus Ammoniumdiamminkobaltnitrit 2 NO_2-Gruppen unter Bildung von Flavosalz abspaltet (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 156 u. 182), 2. HCl aus dem Diamminreste im Croceokobaltdiamminkobaltnitrit 2 NO_2 abspaltet (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **13**, 184 ff.), 3. dasselbe am Ammoniumdiamminnitrit die Oxalsäure bewirkt unter Bildung Ammoniumdinitrodiamminkobaltoxalat (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **11**, 418, 440). Der Versuch G. Richter's (Z. anorg. Ch. **15**, 243) diese Auffassung von Jörgensen zu widerlegen, ist nach des letzteren Ansicht (Z. anorg. Ch. **19**, 142) misslungen.

Das **Kaliumsalz** (identisch mit Erdmann's Kaliumdiamminkobaltnitrit) $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]K$ stellt Werner (Z. anorg. Ch. **15**, 165) nach einem Verfahren dar, welches das unwesentlich modifizirte von Jörgensen ist (III, 415). Wichtig ist, dass reines KNO_2 und nicht weniger als 250 g auf 20 g Kobaltkarbonat angewendet und nach dem Eingiessen der Lsg. von KNO_2 während des darauffolgenden halbstündigen Erwärmens 50^0 nicht überschritten wird. Nimmt man weniger KNO_2 oder erh. man längere Zeit bis zu 60^0, so erhält man neben $[(NO_2)_4Co(NH_3)_2]K$ auch $(NO_2)_3Co(NH_3)_3$. — Jörgensen empfiehlt (Z. anorg. Ch. **7**, 304; **17**, 479) die Darstellung des Salzes aus der zugehörigen NH_4-Verbindung durch Einwirkung von Kaliumacetat in der Wärme.

Die Existenz dieses und analoger Salze hat Werner für unvereinbar mit der Jörgensen'schen Auffassung der Kobaltiake erklärt. Nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5**, 147) ist es als $(NO_2)_2 . Co . NH_3 . NH_3 . NO_2 . NO_2K$ aufzufassen und steht in Beziehung mit der Reihe der Flavokobaltsalze. Denn einerseits geht Flavokobaltnitrat durch $NaNO_2$ und Essigsäure, andererseits Erdmann's Salz durch Aufnahme von NH_3 in ein und dasselbe Doppelsalz, Flavokobalt-diamminkobaltnitrit über:

$$2(NO_2)_2 . Co . NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . NO_3 + 4NaNO_2 + 2C_2H_4O_2$$

Flavokobaltnitrat

$$= (NO_2)_2 . Co . NH_3 . NH_3 . NO_2 . NO_2 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . Co(NO_2)_2$$

Flavokobalt-diamminkobaltnitrit

$$+ 2NaNO_3 + 2NaC_2H_3O_2 + 2N_2 + 4H_2O;$$

$$2Co(NH_3)_2(NO_2)_4K + 2NH_3$$

Erdmann's Salz

$$= (NO_2)_2 . Co . NH_3 . NH_3 . NO_2 . NO_2 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . NH_3 . Co(NO_2)_2$$

Flavokobalt-diamminkobaltnitrit

$$+ 2KNO_2.$$

Aus dem nach beiden Arten erhaltenen Doppelsalze lassen sich sowohl Diamminkobaltnitrite als auch Flavosalze in annähernd theoretischer Menge gewinnen.

Das **Ammoniumsalz** stellt Jörgensen (Z. anorg. Ch. **17**, 477; vergl. ibid. **7**, 304; siehe auch Werner und Baselli ibid. **15**, 165) in folgender Weise dar. 90 g kryst. käufliches $CoCl_2$, gelöst in

250 ccm H_2O, werden in eine mit 25 ccm 20%igem NH_3 versetzte Lsg. von 100 g NH_4Cl und 135 g kryst. $NaNO_2$ in 750 ccm H_2O gegossen. Nach 1½stündiger Oxydation mittelst raschen Luftstromes bleibt die filtr. Flüss. wenigstens 5 Tage im Zuge stehen. Die nach dieser Zeit ausgeschiedenen Kryst. werden 2mal mit Eiswasser und 1mal mit ges. Lsg. reinen Salzes gewaschen. Die vereinigten Filtr. liefern nach mehrtägigem Stehen im Zuge eine weitere Menge des Produktes. Das Rohsalz wird auf dem Filter so lange mit H_2O von 45° behandelt, als die letztablaufende Lsg. mit $AgNO_3$ noch einen stärkeren gelben Niederschlag liefert. Diese Lsg. liefert, an einem warmen Orte der freiwilligen Verdunstung überlassen, die reine Verbindung. Ausbeute: 60 g. Nebenprodukte: Triamminkobaltinitrit und Croceokobalt-diamminkobaltnitrit in geringer Menge. — Eine Lsg. von 1 Thl. des Salzes in 500 Thln. H_2O liefert mit $AgNO_3$ beim Stehen einen prächtig glänzenden Niederschlag, unter dem Mikr. achtseitige oder quadratische Tafeln, letztere bisweilen mit eingebogenen Seiten. Bei grösserer Konz. der Lsg. fällt die Reaktion weniger oder gar nicht charakteristisch aus. Tl_2SO_4 erzeugt nach einigem Stehen eine grobkryst. braune Fällung, unter dem Mikr. rhombische Tafeln, CsCl fällt erst nach längerem Stehen, RbCl beim Reiben sofort dem K-Salze ähnliche Verbindungen aus. Cinchoninsulfat (1 : 60) gibt beim Stehen einen voluminösen Niederschlag glänzender gelber Nadeln.

Hexamminkobaltisalz (Luteokobalt-Diamminkobaltnitrit) $[Co(NH_3)_6] . [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_3$ oder $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ fällt auf Zusatz von 100 ccm einer kochenden 2%igen Lsg. von $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$ zu 100 ccm einer heissen 0,5%igen Lsg. von Luteochlorid als orangegelber körnig-krystallin. Niederschlag mikrosk. gezahnter Nädelchen. Lässt beim Schütteln mit warmer starker Lsg. von NH_4NO_3 das Ammoniumsalz der Reihe in Lsg. gehen, welches sodann mit $AgNO_3$ das charakteristische $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]Ag$ liefert. Durch Stehenlassen mit wiederholt erneuerter halbverd. HCl entsteht Luteochlorid unter Zersetzung des Diamminkobaltnitritrestes (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 179). Die elektrische Leitfähigkeit ist wegen zu geringer Löslichkeit nicht bestimmbar (Werner und Miolati, O. **14**, 513).

Nitritopentamminkobaltisalz (Xanthokobalt-Diamminkobaltnitrit) $[NO_2 . Co(NH_3)_5] [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]_2$ oder $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$. Zur Lsg. von 2 g $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$ in 100 ccm lauwarmen H_2O wird eine Lsg. von 1 g Xanthochlorid in 50 ccm kalten H_2O gesetzt. Allmählich entstehender körnig-krystallin. Niederschlag mikrosk. Oktaëder, häufig zu gezahnten Nadeln verwachsen. Verhält sich gegen $NH_4 . NO_3$ und gegen HCl analog dem Luteokobalt-Diamminkobaltnitrit (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 180). Entsteht auch (Jörgensen l. c. 183) aus Ammoniumdiamminkobaltnitrit durch NH_3 in der Kälte: $3[(NO_2)_4 . Co . (NH_3)_2]NH_4 + 3NH_3 = 3NH_4 . NO_2 + [NO_2Co(NH_3)_5] . [(NO_2)_4 . Co . NH_3)_2]_2$.

Aus an anderer Stelle (Z. anorg. Ch. **7**, 309) angegebenen Gründen sieht Jörgensen das so entstandene Salz als Diamminkobaltnitritsalz der labilen Isoxantho-Reihe (Nitritopentamminkobalt-Reihe) an, was wegen der leichten Umwandelbarkeit des Isoxanthochlorids in Xanthochlorid die thatsächlich beobachtete Bildung des letzteren aus dem Iso-

Salze und HCl nicht ausschliesst. Die elektrische Leitfähigkeit ist wegen zu geringer Löslichkeit nicht bestimmbar (Werner und Miolati, O. **14**, 513).

1,6-Dinitritotetramminkobaltisalz (Croceokobalt-Diamminkobaltnitrit) $[(NO_2)_2 . Co(NH_3)_4] . [Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ oder $Co(NH_3)_3(NO_2)_3$ aus heisser verd. Croceochlorid-Lsg. und verd. Lsg. von $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]K$; orangegelber Niederschlag mikrosk. kurzer, an beiden Enden zerklüfteter Nadeln. — Dasselbe Salz entsteht auch, mit irgend einer schwerlösl. Beimengung verunreinigt, als Nebenprodukt bei der Darstellung des Erdmann'schen Triamminkobaltnitrits nach dem von Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5**, 190) modifizirten Verfahren von Gibbs (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **7**, 287).

Die elektrische Leitfähigkeit ist wegen zu geringer Löslichkeit nicht bestimmbar (Werner und Miolati, O. **14**, 513). Wird beim Stehen mit verd. HNO_3 allmählich in sich zersetzendes Co $(NH_3)_2(NO_2)_4$ und Croceodinitrat übergeführt (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 180. Wird durch halbkonz. HCl im Verlaufe von 48 Stunden in Chloronitrotetramminchlorid und in **Chloronitrotetramminkobalt-Diamminkobaltnitrochlorid**,

$$\begin{matrix} NO_2 . \\ Cl . \end{matrix} Co . (NH_3)_4 . (NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . Cl_2 ,$$

tief karmoisinrothen Krystallsand, umgewandelt. Konstitutionsbeweis, sowie theoretische Verwerthung der Reaktion gegen die Hypothesen von Werner im Originale (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **13**, 183—190).

1,2-Dinitritotetramminkobaltisalz (Flavokobalt-Diamminkobaltnitrit) $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4] . [Co(NH_3)_2 . (NO_2)_4]$ oder $Co . (NH_3)_3 . (NO_2)_3$ aus Lsgn. von Flavonitrat und Diamminkobaltnitritkalium; gelbbrauner, krystallin. Niederschlag. Das mikrosk. Aussehen der Kryst. wechselt je nach den Fällungsbedingungen vielfach. — Entsteht auch (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 182, 183) aus Ammonium- oder Kaliumdiamminkobaltnitrit (2 g, gelöst in 25 ccm H_2O) durch Erh. mit NH_3 (1 ccm mit 20% NH_3) bis zum Kochen und Ansäuern mit Essigsäure (I) und aus Flavokobaltnitrat (2 g + 25 ccm H_2O) durch Erh. mit $NaNO_2$ (2 g) während ¼ Stunde im Wasserbade unter zeitweiligem Zusatze von verd. Essigsäure (II):

$$\text{I.} \quad 2 [(NO_2)_4 . Co . (NH_3)_2]NH_4 + 2NH_3 = [(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4] . [(NO_2)_4 . Co . (NH_3)_2] + 2NH_4NO_2$$

$$\text{II.} \quad 2 [(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4]NO_3 + 4NaNO_2 + 2C_2H_4O_2 = 2NaNO_3 + 2NaC_2H_3O_2 + 2N_2 + 4H_2O + [(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_4] . [(NO_2)_4 . Co . (NH_3)_2].$$

Lässt sich durch Stehenlassen mit verd. HNO_3 in Flavokobaltdinitrat, durch $NH_4 . NO_3$ und $AgNO_3$ in Erdmann's Silbersalz $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]Ag$ überführen (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **5**, 181 bis 184). Besitzt die Leitfähigkeit eines binären Elektrolyten:

v	1000	2000 L.
μ bei 25° (Mittel)	61,19	72,44

(Werner und Miolati, O. **14**, 514).

1,6-Dichloro-2-aquotriamminkobaltisalz (Dichrokobaltdiamminkobaltnitrit)

$$\left[\begin{matrix} H_2O \\ Cl_2 \end{matrix} \vdots Co \cdot (NH_3)_3\right] \cdot [(NO_2)_4 \cdot Co \cdot (NH_3)_2].$$

Festes Dichrokobaltchlorid, löst sich in ges. Lsg. von Kaliumdiamminkobaltnitrit mit grüner Farbe und gleich darauf scheidet sich das Salz als ein lebhaft grüner Niederschlag mikrosk. Prismen aus, an beiden Enden spitzwinklig abgeschnitten mit sägezahnartig ausgeschnittenen Kanten (Werner, Z. anorg. Ch. **8**, 165).

Dinitritooxalodiamminkobaltisaure Salze

$\left[\begin{matrix} (NO_2)_2 \\ C_2O_4 \end{matrix} Co \cdot (NH_3)_2\right] \overset{I}{M}$, nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **11**, 435—453) Abkömmlinge des sauren Dinitrodiamminkobaltoxalats $[(NO_2)_2Co(NH_3)_2] \cdot C_2O_4H$.

Ammoniumsalz $[(NO_2)_2Co \cdot (NH_3)_2C_2O_4]NH_4 + H_2O$ entsteht neben dem Ammoniumkobaltosalze derselben Säure durch Einwirkung von Oxalsäure auf Ammoniumdiamminkobaltnitrit. Die Lsgn. von 20 g Ammoniumdiamminnitrit in 100 ccm H_2O und 10 g kryst. Oxalsäure werden bei 50° C. gemischt. Vorerst scheidet sich unter Entwickelung von N und Stickoxyden ein Niederschlag des schwerer lösl. Ammoniumkobaltsalzes $[(NO_2)_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_2C_2O_4]_2Co \cdot (NO_2)_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_2 \cdot C_2O_4 \cdot NH_4 + 6\,H_2O$ und nach längerem Stehen das Ammoniumsalz in grösseren Kryst. aus. Aus der nach 24 Stunden abfiltr. Mutterlauge dieser Ausscheidung, sowie aus der Lsg. der letzteren in 350 ccm kalten H_2O wird durch Zusatz von 10 bezw. 15 g festen NH_4Cl das Ammoniumsalz in rothbraunen, glänzenden, mikrosk., rhombischen Prismen abgeschieden. Ausbeute an Ammoniumsalz 12,5 g, an Ammoniumkobaltsalz 3,2 g. Weitere 2,5—3 g des letzteren werden aus der NH_4Cl-haltigen Mutterlauge des Ammoniumsalzes durch Zusatz von $Co(SO_4)_4$ gewonnen.

1 Thl. Ammoniumsalz löst sich in etwa 30 Thln. kaltem H_2O mit schön brauner Farbe und neutraler Reaktion. Die Lsg. wird in Kälte nicht durch NaOH gefällt. Das Krystallwasser entweicht langsam neben H_2SO_4, rasch beim Erw. bis 90°. Das Salz wird aus seiner Lsg. in verd. HCl durch Alk. unverändert gefällt. Die kalt ges. wässerige Lsg. des Ammoniumsalzes wird durch fast alle Metallsalzlsgn. braun und krystallinisch gefällt; die Niederschläge zeigen häufig fast genau die Formen des Ammoniumkobaltsalzes. Charakteristisch sind insbesondere die durch $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$ und durch $AgNO_3$ erhältlichen Fällungen. Durch etwa 1stündiges Erh. des Ammoniumsalzes mit $NaNO_2$ in Lsg., Abfiltr. von entstandenem Natriumoxalat, Zusatz von Kaliumacetat und Umrühren wird Kaliumdiamminkobaltnitrit gebildet, während $NaNO_2$ bei kurzem Erh. bloss das Na-Salz erzeugt. Durch Stehenlassen mit halbkonz. HCl geht es unter schwacher Gasentwickelung in das Ammoniumkobaltsalz über, wahrscheinlich nach $4(NO_2)_2 \cdot Co \cdot (NH_3)_2 \cdot C_2O_4 \cdot NH_4 + 5\,HCl = [(NO_2)_2 \cdot Co(NH_3)_2 \cdot C_2O_4]_3 \cdot NH_4 \cdot Co + 5\,NH_4Cl + C_2O_4H_2 + NO_2 + HNO_2$. Durch konz. HCl wird in der Kälte Werner's Diaquopraseochlorid gebildet (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **11**, 435 ff. u. 447 ff.).

Kaliumsalz $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4] . K + H_2O$, krystallin. Niederschlag aus der Lsg. des Ammoniumsalzes durch Kaliumacetat, mikrosk. gut ausgebildete Prismen; sehr schwer lösl. in H_2O (Jörgensen l. c.).

Natriumsalz $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4] . Na + 2 H_2O$ aus dem Ammoniumsalz durch Erh. mit $NaNO_2$ und H_2O bis nahe zum Kochen. Braune, glänzende mehrere Millimeter lange Prismen, schwer lösl. in kaltem H_2O (Jörgensen l. c.).

Silbersalz $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4] . Ag + H_2O$ aus der Lsg. des Ammoniumsalzes durch $AgNO_3$; fast zinnoberrother Niederschlag mikrosk. Prismen, welche Neigung zur Zwillingsbildung zeigen und oft zu zweien wie durch einen dünnen Stiel verbunden sind Nicht ganz unlösl. in kaltem H_2O. Sehr charakteristische Verbindung (Jörgensen l. c.).

Baryumsalz $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4]_2 . Ba + 3 H_2O$, braungelber krystallin. Niederschlag, sich bald zu ziemlich grossen, gut ausgebildeten, vielflächigen Kombinationen dunkelbrauner Kryst. verdichtend (Jörgensen l. c.).

Ammoniummagnesiumsalz $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4]_2 . Mg . (NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4 . NH_4 + 6 H_2O$ aus der Lsg. des Ammoniumsalzes durch Magnesiumacetat; sofortige gelbbraune Fällung, die Formen des NH_4-Co-Doppelsalzes zeigend (charakteristisch) (Jörgensen l. c.).

Ammoniumkobaltosalz in der Zus. dem Vorhergehenden ganz analog. Als brauner grober Krystallsand aus dem Ammoniumsalz durch Kobaltosalzlsgn. Entsteht auch durch 5 Minuten langes Erh. einer Lsg. von Ammoniumdiamminkobaltnitrit in der 5fachen Menge heissem H_2O mit dem gleichen Vol. ges. Lsg. von $C_2O_4H_2$ im siedenden Wasserbade. Andere Bildungsweisen S. 886. Unter dem Mikroskop kleine hexagonale, radial gestreifte Knöpfe oder kurze, dicke rhomboëderähnliche Tafeln, lösl. mit brauner Farbe in etwa 280 Thln. Lässt sich aus heissem H_2O umkryst., liefert jedoch bei zu langem Erh. mit H_2O etwas Kobaltooxalat (Jörgensen l. c.).

Luteosalz $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4]_3 . Co(NH_3)_6 + 6 H_2O$, aus Lsgn. des Ammonium- oder des Ammoniumkobaltsalzes durch lösl. Luteosalze. Sehr kleinkrystallin., die Formen des NH_4-Co-Salzes zeigend, braun, fast unlösl. in kaltem H_2O (Jörgensen l. c.).

Normales Dinitrodiamminkobaltoxalat $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2]_2 . C_2O_4$. Das Salz lässt sich nicht ungezwungen in das System von Werner einfügen. Seine Zusammensetzung spricht für die Richtigkeit der S. 886 angeführten Ansicht Jörgensen's bezüglich der Konstitution der Salze $(NO_2)_2Co(NH_3)_2C_2O_4\overset{I}{M}$. 4 g Ammonium-Dinitrodiamminoxalat, $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4 . NH_4$, werden in 25 ccm kalter konz. HNO_3 gelöst und nach einer Stunde die dunkelbraune, nun von einem kleinkrystallin. Niederschlage erfüllte Flüss. in 50 ccm kaltes H_2O gegossen, hierauf abgekühlt, die Ausscheidung mit kaltem H_2O oxalsäurefrei, schliesslich mit Alk. vollständig säurefrei gewaschen und neben H_2SO_4 getrocknet. Unter dem Mikroskop kleine wetzsteinförmige Kryst. Unlösl. in kaltem H_2O, zersetzt sich beim Erw. mit H_2O unter Abscheidung von Kobaltoxydhydrat, wird beim Erh. mit einer Lsg. von Ammoniumoxalat in

das ursprüngliche Ammonium-Dinitrodiamminoxalat zurückverwandelt, liefert bei kurzem Erh. mit NH_4NO_3, NH_3 und H_2O Flavokobalt-Dinitrodiamminkobaltoxalat, bei längerem Erh. mit denselben Substanzen Xanthokobaltnitrat, bei kurzem Erh. mit etwas mehr als 2 MG. $NaNO_2$ in Lsg. Natrium-Dinitrodiamminkobaltoxalat und Natriumdiamminnitrit (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **11,** 451).

Flavokobaltsalz $[(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4] . [(NH_3)_4 . Co . (NO_2)_2]$ entsteht aus dem normalen Dinitrodiamminkobaltoxalat durch kurzes Erh. mit NH_4NO_3, NH_3 und H_2O nach: $(NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4 . (NH_3)_2 . Co . (NO_2)_2 + 2NH_3 = (NO_2)_2 . Co . (NH_3)_2 . C_2O_4 . (NH_3)_4 . Co . (NO_2)_2$ oder aus der Lsg. eines Dinitrodiamminoxalates durch Zusatz der Lsg. eines Flavosalzes. Röthlichgelber Niederschlag sehr kleiner verfilzter Nadeln, nach Umkryst. aus heissem H_2O mehrere Millimeter lange gelbrothe, durchsichtige schief abgeschnittene oder durch ein Doma begrenzte Nadeln (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **11,** 452).

Komplexe Kobaltiake, im Co-haltigen Radikal mehr als 1 At. Co enthaltend.

Chlorotetramminkobaltioxychlorid $\left[O\left\{Co{Cl \atop (NH_3)_4}\right\}_2\right]Cl_2$. 1 g Oxodiimidooktammindikobaltinitrat wird in der Eprouvette mit 0,25 g Ammoniumkarbonat und 2 ccm H_2O über der Flamme erh., bis die Farbe der Flüss. rothbraun geworden — etwa 2 Minuten. Nun fügt man sofort zur heissen Lsg. 3 ccm konz. HCl, kühlt mit Eis und trennt die dunkle Ausscheidung des Oxychlorids nach etwa $^1/_4$ Stunde von der Lauge. (Bei längerem Stehen würde sich auch ein grünes Salz ausscheiden, vermuthlich Dichlorotetramminchlorid.) Ausbeute $1\,^1/_4$ g aus 3 g Nitrat. Entsteht auch aus diesem durch Kochen mit NH_3 und Zusatz von konz. HCl. In dünnen Schichten dunkelgelbbraun, in grösseren Kryst. pechschwarz und stark glänzend, unter dem Mikroskop olivengrüne flach prismatische, an beiden Enden zugespitzte Kryst. In kaltem H_2O wenig mit grünlichgelber Farbe, in warmem essigsaurem H_2O reichlich dunkelolivengrün lösl. Scheidet sich beim Erkalten aus dieser Lsg. freiwillig nicht, nach Zusatz von konz. HCl erst nach längerer Zeit und dann in grösseren Kryst., beim Kochen mit konz. HCl sofort aus (Werner und Beddow, Z. anorg. Ch. **16,** 135).

Anhydrobasische Tetrammindiaquodiamminkobaltisalze bilden sich beim Stehen der wässerigen Lsgn. der basischen Diaquotetramminkobaltisalze in geschlossenen Gefässen, z. B.

$$4[(H_2O)_2Co(NH_3)_4]{OH \atop SO_4} = \left[{HO \atop {(H_2O)_2Co . O . Co{OH_2 \atop (NH_3)_4} SO_4 \atop (NH_3)_2}}\right]_2 SO_4 + 2\,NH_3 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

Sie entwickeln im Gegensatze zu den Oxykobaltiaken beim Kochen mit H_2O keinen O und enthalten, was jodometrisch nachgewiesen wurde, nur dreiwerthiges Co. Die Vertheilung der NH_3-Gruppen ergibt sich aus dem Verhalten derselben gegen HCl (siehe beim Chlorid der Reihe.

In Bezug auf die Zusammensetzung, die Konstitution und das Verhalten sind sie den Rhodosochromsalzen sehr ähnlich (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **16**, 184).

Chlorid $\begin{matrix} HO \\ (H_2O)_2 \\ Cl(NH_3)_2 \end{matrix} Co . O . Co \begin{matrix} Cl \\ (NH_3)_4 \end{matrix} Cl + 3 H_2O$. Eine filtr. Lsg. von 10 g sehr fein zerriebenem Chloro-aquotetramminchlorid in 80 ccm normalem NH_3 + 120 ccm H_2O bleibt 24 Stunden in einer verschlossenen Flasche von 200 ccm Inhalt stehen, wobei die anfänglich schöne rothe Flüss. dunkelbraunviolett wird. Man versetzt sie in einer grösseren Flasche unter Umschwenken und antheilweise mit 400 ccm Alk. von 95%, filtr. nach 6stündigem Stehen in kaltem H_2O das ausgeschiedene Salz ab und wäscht dieses erst mit 1 Vol. Alk. + 4 Vol. H_2O, schliesslich bloss mit Alk. Ausbeute: 6,2—6,5 g. Dunkelbraunviolette, fast schwarze hexagonale Täfelchen. Löst sich sehr leicht in H_2O mit violettbrauner Farbe. Stärkere Lsgn. sind fast undurchsichtig. Bei längerem Stehen an der Luft werden sie schwarz und liefern nun mit fast allen auf Kobaltammine im Allgemeinen wirkenden Fällungsmitteln amorphe dunkelschwarzgraue Niederschläge. Das neben H_2SO_4 getrocknete Salz bleibt bei 98° fast gewichtskonstant und nimmt neben H_2O ohne Aenderung seines Aussehens 3 Mol. H_2O auf. Entwickelt mit H_2O gekocht kein Gas. Nach Kochen mit H_2O bis zur vollständigen Austreibung des NH_3 und Zusatz von KJ und HCl zur erkalteten Flüss. wird für 1 MG. der Verbindung J_2 in Freiheit gesetzt. Entwickelt schon mit verd. HCl schwach erh. deutlich Cl und löst sich dabei mit blauer Farbe. Bei Anwendung halbkonz. HCl (20 ccm auf ca. 0,5 g Substanz) und Zusatz von konz. HCl (10 ccm) nach 24stündigem Stehen behufs Vervollständigung der Ausscheidung fällt fast die Hälfte des Co als Chloroaquotetramminchlorid aus. Hingegen scheidet sich beim Erh. mit einem Gemenge von 2 Vol. konz. HCl + 1 Vol. H_2O reichlich Praseochlorid aus. Da dieses beim Erw. mit halbkonz. HCl leicht in Chloro-aquotetramminchlorid, letzteres aber beim Erh. mit stärkerer HCl nur spurenweise in Praseochlorid übergeht, muss Praseochlorid als primäres, Chloro-aquotetramminchlorid als sekundäres Produkt der Einwirkung halbkonz. HCl auf das anhydrobasische Chlorid angesehen und weiterhin angenommen werden, dass darin eines der Co-Atome mit 4, das andere mit 2 NH_3-Gruppen in Verbindung steht. Das H_2O muss wegen seiner festeren Bindung als zum komplexen Radikal gehörig angenommen werden. Ebenso das OH, weil es nicht leicht durch Säureradikale ersetzt wird. Da alle drei Cl-Atome schon bei Einwirkung von verd. Säuren oder deren Salzen auf die wässerige Lsg. des Chlorids durch andere Säurereste ersetzt werden, könnte man sie vorläufig als ausserhalb des Radikals gebunden annehmen. Nach Erfahrungen an den Chloriden anderer Kobaltamine ist jedoch die letzte Schlussfolgerung nicht ganz sicher. Aus einer 10%igen Lsg. des Salzes scheidet ½ Vol. halbkonz. HCl die unveränderte Verbindung, 3—4 Vol. nichts, konz. HCl Chloroaquotetramminchlorid aus. Fällungen in der 1%igen Lsg. durch Lsgn. von: $(NH_4)_2SO_4$ (1 : 5) — sofort dunkelbraunviolette, mikrosk. sechsseitige Tafeln des Sulfats; $Na_2S_2O_6$ — sofort und vollständig hellchokoladebraun, sehr kleinkrystallin.; H_2SiFl_6 — sehr bald dunkelchokolade-

braune, mikrosk. spitzwinkelige, rhomboidale Tafeln, welche sich in kurze hexagonale, gerade abgeschnittene Prismen umwandeln; verd. HNO_3 — sofort und annähernd vollständig graubraunes krystallin. Nitrat; $Na_2S_2O_7$ — wenig nach Absetzen theerigen Niederschlags, im Ueberschuss des Pyrophosphats lösl.; K_2CrO_4 — sofort und vollständig graugelb, kaum krystallin.; $K_2Cr_2O_7$ — ebenso, schmutzig orange; $HgCl_2$ — fast grauweiss, feinpulverig; $NaAuCl_4$ — gelbgraue, mikrosk. nicht gut ausgebildete Nadeln; Na_2PtCl_6 — grau, amorph; K_2PtCl_4 — röthlichgrau, amorph, voluminös; Na_2HPO_4 — keine (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **16,** 186—190).

Dithionat $[Co_2(NH_3)_6O(OH)(OH_2)_3]_2(S_2O_6)_3$ (aufgelöste Formel analog der des Sulfats), aus 0,1%iger Lsg. des zugehörigen Chlorids durch 0,01 Vol. ges. Lsg. von $Na_2S_2O_6$. Chokoladebrauner kryst. Niederschlag. Unter dem Mikroskop nicht gut ausgebildete, häufig geklüftete oder parallel verwachsene Nadeln. Verliert neben H_2SO_4 von seinen 6 Mol. H_2O zwei (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **16,** 193).

Sulfat $\left[\begin{matrix} HO \\ (H_2O)_2Co.O.Co{}^{OH_2}_{(NH_3)_4}SO_4 \\ (NH_3)_2 \end{matrix}\right]_2 SO_4 + 5H_2O$. 1. Durch Stehenlassen einer filtr. Lsg. von 5 g fein zerriebenem Chloroaquotetramminsulfat in 40 ccm norm. NH_3 + 160 ccm H_2O in verschlossener Flasche während 24 Stunden scheidet sich obiges Sulfat reichlich in schwarzen diamantglänzenden sechs- oder dreiseitigen, auch rhombischen Tafeln aus, welche mit kaltem H_2O chlorfrei, dann mit Alk. zu waschen sind. Ausbeute 3,2 g. — 2. Aus der 4%igen Lsg. des zugehörigen Chlorids durch Zusatz von 1/5 Vol. einer Lsg. von $(NH_4)_2SO_4$ (1 : 5) und 24stündiges Stehen. Kleiner kryst. als nach 1. Ausbeute 100% vom Gewichte des Chlorids. — 3. Durch kurzes Stehen der filtr. Lsg., welche durch Verreiben von 1 g Chlorotetramminsulfat mit 4 ccm norm. Natronlauge und Zusatz von 46 ccm H_2O erhalten wird, in verschlossener 50 ccm-Flasche. Ausbeute 0,41 g. — 4. Durch 24stündiges Stehen einer Lsg. von 2 g Diaquotetramminsulfat in 15 ccm norm. NH_3 + 55 ccm H_2O in verschlossener Flasche von 60 ccm. Ausbeute 1,15 g. — Ist in kaltem H_2O sehr schwer, schwach bräunlichviolett, lösl. Das lufttrockene Salz verliert neben H_2SO_4 5 Mol. H_2O, bleibt dann bei 100° fast gewichtskonstant und nimmt neben H_2O das verlorene H_2O wieder auf, ohne bei alledem sein Aussehen zu ändern. Beim Erw. mit verd. H_2SO_4 entwickelt das Sulfat zwar O, aber bei Weitem nicht 1 AG. für 1 MG. des Salzes, und beim Erw. mit verd. H_2SO_4 und Oxalsäure oxydirt es von letzterer so viel, als dem ohne Oxalsäure entwickelten O entspricht. Die äusserst verd. wässerige Lsg. gibt Fällungen mit: Na_2HgCl_4 — fast weiss, bei 140facher Vergrösserung eben erkennbar krystallin.; K_2CrO_4 — graugelb, kleine Nadelsterne; H_2PtCl_6 — graugelb krystallin., nach dem Trocknen fast silberglänzend mit einem Stich ins Gelbliche, unter dem Mikroskop gut ausgebildete sehr kleine dünne sechsseitige Tafeln (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **16,** 190—192).

Sulfat-Chloroplatinat $[Co_2(NH_3)_6O(OH)(H_2O)_2]_2(SO_4)_3PtCl_6 + 4H_2O$ (Jörgensen l. c.).

Nitrat $Co_2(NH_3)_6O(OH)(OH_2)_2(NO_3)_3$ aus 1%iger Lsg. des Chlorids, durch Fällung mit 1/5 Vol. verd. HNO_3. Graubrauner kryst. Niederschlag, unter dem Mikroskop scharf ausgebildete, meist schief abgeschnittene Nadeln oder Nadelsterne. Llösl. in H_2O, doch schwerer als das Chlorid. Die Lsg. reagirt neutral (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **16,** 192).

Silikofluorid $[Co_2(NH_3)_6O(OH_2)_2]_2(SiFl_6)_3 + 2H_2O$ aus 100 ccm 1%iger Lsg. des zugehörigen Chlorids durch 15 ccm Kieselflusssäure (SG. 1,06). Fast sofortiger brauner Niederschlag, mikrosk. sehr spitze rhombische, häufig gezahnte und nach geraden Winkeln gebrochene Tafeln. Verliert neben H_2SO_4 2 Mol. H_2O, bei 100^0 gewichtskonstant (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **16,** 194).

Chloroplatinat $[Co_2(NH_3)_6O(OH)(OH_2)_2]_2\,3PtCl_6 + 2H_2O$ (neben H_2SO_4 getrocknet) wird aus der Lsg. von 1 g des zugehörigen Chlorids in 1200 ccm H_2O durch 20 ccm H_2PtCl_6 (1 : 10) gefällt. Grauer, nach dem Trocknen gelbgrauer Niederschlag mikrosk. Nadeln. Fällt aus konzentrirteren Lsgn. anscheinend amorph (Jörgensen, Z. anorg. Ch. **16,** 194).

Oxykobaltiake und Anhydrooxykobaltiake. Werner und Mylius (Z. anorg. Ch. **16,** 245) stellen den Vortmann'schen (III, 466) Formeln für die Oxykobaltiake und Anhydrooxykobaltiake, sowie den von Jörgensen (Z. anorg. Ch. **14,** 411) angenommenen:

$$\begin{array}{lcl} \mathrm{HO}\quad\ {}^{IV} & & {}^{IV}\mathrm{OH} \\ \mathrm{X(NH_3)_4Co} & . \ \mathrm{O}\ . & \mathrm{Co(NH_3)_4X} \\ \mathrm{XNH_3} & & \mathrm{NH_3X} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{lcl} \mathrm{HO}\quad\ {}^{IV} & & {}^{IV}\mathrm{X} \\ \mathrm{X(NH_3)_4Co} & . \ \mathrm{O}\ . & \mathrm{Co(NH_3)_4X} \\ \mathrm{XNH_3} & & \mathrm{NH_3X} \end{array}$$

Oxykobaltiake Anhydrooxykobaltiake

die nachstehenden gegenüber:

$$O_2\left\langle\begin{array}{l} Co(NH_3)_5X_2 \\ Co(NH_3)_5X_2 \end{array}\right. \quad \text{und} \quad O_2\left\langle\begin{array}{l} Co(NH_3)_5X_2 \\ Co(NH_3)_5X_3 \end{array}\right.$$

Oxykobaltiake Anhydrooxykobaltiake

und begründen sie durch ihre an den beiden Nitraten gemachten Beobachtungen. Nach dieser Auffassung entstehen die Oxykobaltiake aus den ammoniakalischen Kobaltosalzen infolge Verdrängung von $2NH_3$ durch O_2 : $2Co(NH_3)_6X_2 + O_2 = O_2[Co(NH_3)_5X_2]_2 + 2NH_3$, die Anhydrooxykobaltiake aus den Oxykobaltiaken, indem einer der Komplexe $Co(NH_3)_5$ noch einen weiteren Säurerest bindet. Für die angenommene Vertheilung der (NH_3)-Gruppen spricht die Zersetzung des Anhydrooxykobaltiaknitrats durch H_2SO_3. Ob das äusserst labil gebundene O_2 als —O—O— oder O=O= in diesen Verbindungen enthalten ist, und ob hier Valenzbindung oder Molekularaddition vorliegt, lassen sie dahingestellt.

Anhydrooxykobaltiakchlorid $O_2Co_2(NH_3)_{10}Cl_5 + H_2O$, aus dem zugehörigen Nitrat durch fünfmaliges Verreiben mit konz. HCl, mehrstündiges Stehenlassen nach jeder Verreibung und Umkryst. aus heissem HCl-haltigen H_2O (Werner und Mylius, Z. anorg. Ch. **16,** 254).

Anhydrooxykobaltiaknitrat $CoO_2(NH_3)_{10}(NO_3)_5$ enthält nach Werner und Mylius (l. c.) neben H_2SO_4 getrocknet kein H_2O. Darstellung nach Jörgensen (Z. anorg. Ch. **5**, 185) siehe bei Trinitratotriamminkobalt S. 880. Das rohe Salz wird aus heissem HNO_3-haltigem H_2O (20 : 1000) umkryst. und so in dunkelgrünen, fast schwarzen glänzenden Nadeln erhalten. Ausbeute aus 50 g Kobaltkarbonat 36 g (Jörgensen), 15 g (Werner und Mylius). Liefert mit NH_3 erh. Hexamminkobaltinitrat, aus dessen Mutterlauge HCl hauptsächlich Chloropentamminkobaltichlorid abscheidet. In sehr geringer Menge entsteht hierbei auch ein schwarzes feinkrystallinisches Salz unbekannter Zusammensetzung. Das Chloropentamminsalz nehmen Werner und Mylius als sekundär aus Aquopentaminnitrat entstanden an und dieses sowie das Hexamminnitrat nach folgenden Gleichungen:

$$O_2 < \begin{matrix} Co(NH_3)_5(NO_3)_2 \\ Co(NH_3)_5(NO_3)_3 \end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix} Co(NO_3)_2 + xNH_3 + \ldots \\ Co(NH_3)_6(NO_3)_3 + \ldots \end{matrix}$$

$$O_2 < \begin{matrix} Co(NH_3)_5(NO_3)_2 \\ Co(NH_3)_5(NO_3)_3 \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} Co(NO_3)_2 + xNH_3 + \ldots \\ \left[Co\begin{matrix}(NH_3)_5 \\ OH_2\end{matrix}\right](NO_3)_3 + \ldots \end{matrix}$$

In überschüssiger H_2SO_3 gibt das Anhydrooxykobaltiaknitrat eine rothe Lsg., welche mit HCl bis zur Blaufärbung versetzt und sodann zum Sieden erh., Chloropentamminkobaltichlorid ausscheidet, während das Filtrat dieser Verbindung Kobaltosalz enthält. Hierbei wird das ursprüngliche Salz annähernd nur zur Hälfte in jedes der beiden Zersetzungsprodukte übergeführt. Durch Eindampfen der rothen Lsg. im Vakuum mit oder ohne HNO_3 erhält man Aquopentamminkobaltinitrat.

Oxykobaltiaknitrat gewinnen Werner und Mylius (Z. anorg. Ch. **16**, 262) in nachstehender Weise: Eine siedende Lsg. von 200 g $Co(NO_3)_2$ in 250 ccm H_2O wird in 850 g NH_3 vom SG. 0,927 gegossen, nach 5 Minuten mit starker Flamme weiter erh. und, nicht vollständig erkaltet, filtr. Durch das in mehrere Flaschen gebrachte Filtr. wird nach dem Erkalten 4—5 Stunden Luft gesaugt, bis sich die krystallinische Ausscheidung nicht weiter vermehrt. Je langsamer der Luftstrom, um so grösser und schöner werden die Kryst. Diese werden mit NH_3, schliesslich mit Alk. gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet.

Das Nitrat bildet beim Erw. mit überschüssiger H_2SO_4 nach darauffolgendem Zusatz von HCl und Kochen nur sehr geringe Mengen von Chloropentamminchlorid, vermuthlich nur insoweit es mit anderen Verbindungen verunreinigt ist. Es verhält sich hierbei demnach dem Anhydrooxykobaltiaknitrat nicht analog (Werner und Mylius, Z. anorg. Ch. **16**, 261).

Die ***Oxodiimidooktammindikobaltisalze***

$$\left[\begin{matrix} (NH_3)_4\overset{III}{Co}—NH—\overset{IV}{Co}(NH_3)_4 \\ | \\ O \\ | \\ (NH_3)_4\underset{III}{Co}—NH—\underset{IV}{Co}(NH_3)_4 \end{matrix}\right]X_8 \text{ oder } \left[\begin{matrix} (NH_3)_5\overset{III}{Co}—NH—\overset{IV}{Co}(NH_3)_3 \\ | \\ O \\ | \\ (NH_3)_5\underset{III}{Co}—NH—\underset{IV}{Co}(NH_3)_3 \end{matrix}\right]X_8$$

und ***Imidooktammindikobaltisalze*** $\left[NH\left\langle\begin{array}{l}\overset{III}{Co}(NH_3)_4\\ \overset{III}{Co}(NH_3)_4\end{array}\right.\right]X_4$ oder

$\left[NH\left\langle\begin{array}{l}\overset{III}{Co}(NH_3)_5\\ \overset{III}{Co}(NH_3)_3\end{array}\right.\right]X_4$ werden nach Werner (Z. anorg. Ch. **16,** 109) aus Vortmann's „Fuskokobaltsulfat" (III, 429) gewonnen, welches keine einheitliche Verbindung, sondern ein Gemenge der beiden Reihen zugehörigen Sulfate ist.

Die Salze der erstangeführten Reihe lassen sich sehr leicht durch schweflige oder salpetrige Säure zu den der zweiten Reihe reduziren. Es ist übrigens nicht ausgeschlossen, dass jene nicht $O<$, sondern $O_2<$ enthalten. Die Imidgruppen der Oxodiimidoverbindungen betheiligen sich bei der Salzbildung nicht, die der Imidooktamminsalze nur in der Weise, dass sich beim Eintritt des Schwefelsäurerestes und des Salpetrigsäurerestes ins komplexe Radikal eine Art von inneren Salzen bildet. So entsteht die Reihe der Hydrosulfato-imido-oktammin-kobaltisalze $\left[\begin{array}{l}H\ .\ SO_4\\ HN\left\langle\begin{array}{l}Co(NH_6)_4\\ Co(NH_3)_4\end{array}\right.\end{array}\right]X_3$ und der Hydronitrito-imido-oktamminkobaltisalze $\left[\begin{array}{l}H\ .\ NO_2\\ HN\left\langle\begin{array}{l}Co(NH_3)_4\\ Co(NH_3)_4\end{array}\right.\end{array}\right]X_4$. Eben diese Verbindungen sind es, welche anscheinend zunächst aus der Einwirkung der schwefligen und salpetrigen Säure auf die Oxodiimidosalze hervorgehen.

Die Beweisführung für die hier wiedergegebenen Konstitutionsformeln im Originale.

Darstellung von Vortmann's „**Fuskokobaltsulfat**" nach Werner und Beddow (Z. anorg. Ch. **16,** 125). Eine Lsg. von 150 g $Co(NO_3)_2$ in 50 ccm H_2O wird in 500 ccm NH_3 vom SG. 0,938 gebracht, bis zum Sieden erh., sofort filtr., gleichmässig auf 10 Flaschen vertheilt und so lange der Wirkung eines sehr langsamen und gleichmässigen Luftstromes ausgesetzt, als sich noch Oxykobaltamminnitrat bildet. Von diesem wird nach 12stündigem Stehen abfiltr., die dunkelbraune Lsg. mit verd. H_2SO_4 (1 : 5) neutralisirt und nach einigen Stunden das ausgeschiedene Gemisch von „Fuskokobaltsulfat" und Aquopentamminsulfat abfiltr. Von letzterem scheidet sich bei guter Arbeit nur relativ wenig, sonst sehr viel ab. Maximale Ausbeute 7—7,5 g aus 200 g $Co(NO_3)_2$.

Oxo-di-imidooktammindikobaltsalze (Konstitutionsformel S. 892).

Chlorid $[O\{NHCo_2(NH_3)_8\}_2]Cl_8 + 6H_2O$. Je 1 g von Vortmann's „Fuskokobaltsulfat" wird mit 6—8 g konz. HCl verrieben und das erhaltene dunkelgrüne Magma auf dem Platinkonus abgesaugt. Dieses Rohprodukt wird in möglichst wenig H_2O gelöst, sofort in konz. HCl. filtr., das mikrokrystallin. ausgeschiedene Chlorid mit Alk. und Ae. gewaschen. Ausbeute: 0,6—0,7 g Rohsalz aus 1 g des Fuskosulfats und 0,5 g Reinsalz aus 1 g Rohprodukt. Mikrosk. grüne Prismen, in H_2O sehr llösl. Die verd. neutralen Lsgn. zersetzen sich bald ohne Gasentwickelung, indem sie hellbraun werden. Die angesäuerten Lsgn. sind längere Zeit haltbar. Frische Lsgn. liefern mit H_2SO_4 und HNO_3 Niederschläge. Das Chlorid bildet in 1%iger Lsg. auf dem Objektträger mit Na_2SO_4 schöne grüne Prismen, mit Na_2HPO_4 einen gelbgrünen Niederschlag stark verwachsener Kryst., mit $K_4Fe(CN)_6$ Nadeln, mit $K_2Cr_2O_7$ kleine, zentral verwachsene Kryst., mit K_2PtCl_6 dunkelgrüne prismatische Tafeln mit abgestumpften Endflächen, mit K_2PtCl_4 gelbliche sechsseitige Kryst. Durch $K_3Fe(CN)_6$, KCN, KJ, $KAuCl_4$ entsteht keine Fällung (Werner und Beddow, Z. anorg. Ch. **16**, 129).

Bromid $[O\{NHCo_2(NH_3)_8\}_2]Br_8 + 6H_2O$. Darstellung aus „Fuskosulfat" ähnlich der des Chlorids, welchem es auch sonst gleicht (Werner und Beddow).

Sulfat $[O\{NHCo_2(NH_3)_8\}_2](SO_4)_4 + 6H_2O$ wird aus der Lsg. des zugehörigen Chlorids durch verd. H_2SO_4 quantitativ ausgeschieden. Grünlichgrauer, silberglänzender, kleinkrystallin. Niederschlag, unter dem Mikroskop breite prismatische Kryst., an beiden Enden keilförmig aufgespalten (Werner und Beddow).

Nitrat a) $[O\{NHCo_2(NH_3)_8\}_2](NO_3)_8 + 2H_2O$. Durch Verreiben von Vortmann's „Fuskosulfat" mit der 5—6fachen Menge konz. HNO_3 vom SG. 1,48, Stehenlassen, Zusatz des gleichen Vol. H_2O zur violettroth gewordenen Mischung, Filtration, zweimalige Wiederholung dieser Operationen, schliessliches Waschen mit wenig H_2O und mit Alk. erhält man ein festes Gemenge des Oxodiimido- und des Hydrosulfatoimidonitrats. Letzteres hinterbleibt als violetter schwer lösl. Rückstand, wenn man das Gemenge mit H_2O digerirt. Das erhaltene dunkelgrüne Filtr. liefert mit HNO_3 einen olivengrünen, watteartigen Niederschlag und dieser durch Umkryst. aus warmem, schwach HNO_3-haltigem H_2O prachtvolle, dunkelgrüne Prismen des reinen Nitrats. In H_2O llösl., jedoch weniger als das Chlorid. Die neutrale Lsg. zersetzt sich bald unter Bräunung, Bildung von NH_3 und Kobaltoxyd. Verliert sein H_2O nicht bei 100° (Werner und Beddow). — b) $[O\{NHCo_2(NH_3)_8\}_2](NO_3)_8 + 6H_2O$ wird aus der gut gekühlten wässerigen Lsg. des vorhergegangenen Nitrats durch verd. HNO_3 gefällt. Seidige, olivengrüne Nadeln, in H_2O leicht mit dunkelgrüner Farbe lösl. Aus der warmen Lsg. fällt HNO_3 das Dihydrat (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16**, 134).

Durch aufeinanderfolgende Einwirkung von Ammoniumkarbonat oder NH_3 und HCl wird das Oxodiimidonitrat in eine Verbindung übergeführt, welcher Werner (Z. anorg. Ch. **16**, 135) die Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_8OCl_8 = \left[O\left\{Co{}^{Cl}_{(NH_3)_4}\right\}_2\right]Cl_2$ zuschreibt. Dies wäre Chlorotetramminkobaltioxychlorid (siehe S. 888). Die Bildung dieses Produktes sieht

er als Beweis für die Atombindung Co — O — Co in den Oxodiimidooktammindikobaltisalzen an.

Imidooktammindikobaltsalze (Konstitutionsformel S. 892).

Chlorid $[NHCo_2(NH_3)_8]Cl_4 + 5 H_2O$. a) Aus Vortmann's „Fuskokobaltsulfat". Dieses wird mit konz. HCl verrieben und nach einer Stunde abgesaugt. Die Operation wird an dem braunen Rückstande so oft wiederholt, bis die HCl nur schwach gefärbt durchs Filter geht und der Rückstand graugrün geworden ist. Die erhaltene rothe Lsg. wird nochmals filtr., mit dem halben Vol. Alk. versetzt, der nach einigen Stunden ausgeschiedene Niederschlag mit warmem H_2O ausgesogen, die blutrothe Flüss. durch HCl gefällt und das so gewonnene krystallin. Salz durch Lösen in warmem H_2O und Verdunsten umkryst. (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16**, 152). — b) Aus dem Oxodi-imidooktammindikobaltnitrat. Dieses wird mit konz. wässeriger H_2SO_3 so lange erh., bis die grüne Farbe in Roth übergegangen. Nach Erkalten und Zusatz einiger Tropfen HNO_3 behufs Ausfällung der kleinen in Lsg. übergegangenen Menge Salz wird der violettrothe Niederschlag, anscheinend Hydrosulfato-imidooktamminkobaltinitrat, 2mal mit konz. HCl verrieben und abfiltr., hierauf in der Wärme in der eben zureichenden Menge H_2O gelöst und die heiss filtr. Lsg. langsam zum doppelten Vol. konz. HCl gegeben, wobei keine Trübung auftreten soll. Nach 1—2 Minuten langem Erwärmen, Zusatz des gleichen Vol. Alk. von 90 % und 18stündigem Stehen wird der reichlich entstandene dunkelrothe Niederschlag abfiltr. und aus warmem H_2O umkryst. (Werner und Beddow, Z. anorg. Ch. **16**, 137). — c) Aus dem Hydrosulfato-imidooktammindikobaltichlorid durch Mischen von dessen konz. wässeriger Lsg. mit dem gleichen Vol. konz. HCl, Zusatz des halben Vol. Alk., mehrmaliges Lösen der Ausscheidung in warmem H_2O und Ausfällen mit HCl. Rascher gelangt man zum reinen Chlorid, indem man die filtr., warme, konz. Lsg. des Hydrosulfatochlorids nach Zusatz des gleichen Vol. konz. HCl auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange erh., bis die Farbe von Violettroth in Weinroth umgeschlagen, einige Stunden stehen lässt, das halbe Vol. Alk. zufügt, nach 24 Stunden absaugt und das Produkt mit Alk. säurefrei wäscht (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16**, 150). — Dunkelrothe stark glänzende Prismen. Langsam in kaltem, reichlicher in heissem H_2O mit rother Farbe lösl. Die Lsg. scheidet auf Zusatz von HCl festes Chlorid aus. Zersetzt sich unter 100^0 (Werner, Beddow und Baselli l. c.).

In 5 %iger Lsg. zeigt das Salz mit $K_3Fe(CN)_6$ orangerothe Färbung mit schmutzigbraunem Niederschlage, mit $K_4Fe(CN)_6$ geringe feinpulverige Fällung, mit KCN Entfärbung, mit $HAuCl_4$ krystallin. gelben Niederschlag mikrosk. Täfelchen, mit H_2PtCl_6 hellrosafarbige Fällung, mit Jodiden, Bromiden, Oxalsäure keine Fällung (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16**, 153).

Bromid $[NHCo_2(NH_3)_8]Br_4 + 8 H_2O$. Das zugehörige Imidosulfat wird 3mal mit HBr zu einem dünnen Brei verrieben, der Brei nach längerem Stehen mit etwas Alk. vermischt, abgesaugt, der braune Rückstand in lauem H_2O gelöst, nach dem Filtr. neben H_2SO_4 eingedunstet, das ausgeschiedene Salz mit wenig H_2O, schliesslich mit Alk. gewaschen.

Dem Chlorid ähnliche, doch glänzendere Kryst. von dunklerer blutrother Farbe, in H_2O leichter lösl., verwittert neben H_2SO_4 und wird hierbei matt und braun (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16,** 155).

Sulfat $[NHCo_2(NH_3)_8](SO_4)_2 + 3\,H_2O$ aus der ges. warmen Lsg. des zugehörigen Chlorids durch Zutropfen von H_2SO_4. Seidenartig, schuppig-krystallin., hellbräunlichroth, unter dem Mikroskop durchsichtige hellweinrothe, schön ausgebildete prismatische Blättchen. In H_2O vollständig unlösl. (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16,** 154).

Nitrat $[NHCo_2(NH_3)_8](NO_3)_4 + H_2O$. Die schwach salpetersaure Lsg. des zugehörigen Chlorids wird in der Wärme mit $AgNO_3$ umgesetzt, das hellrothe Filtrat des AgCl mit HNO_3 versetzt, der sich hierdurch bildende hellrothe Niederschlag nach Waschen mit wenig H_2O und mit Alk. in der zureichenden Menge H_2O warm gelöst, die filtr. Lsg. neben H_2SO_4 eingedunstet. Glänzend, lichtrubinroth, unter dem Mikroskop himbeerrothe, längsgestreifte Prismen. In neutraler Lsg. bei 100° leicht zersetzlich (Werner und Baselli l. c.).

Verbindungen wie die im Nachfolgenden beschriebenen Hydrosulfato-, Hydronitrato- und Hydronitrito-Hexammin- und -Oktammindikobaltisalze bezeichnen Werner und Steinitzer (Z. anorg. Ch. **21,** 96) als **Acidoimidodikobaltisalze** und formuliren beispielsweise das Nitrat der Hydronitrito- und Hydrosulfato-Oktamminreihe wie folgt:

$$NO_3[NO_2Co(OH_3)_4 - NH\,.\,HNO_3 - (NH_3)_4CoOH_2](NO_3)_2 \text{ und}$$
$$[SO_4Co(NH_3)_4 - NH\,.\,HNO_3 - (NH_3)_4CoOH_2](NO_3)_2.$$

Verbindungen dieser Art sind nur dann existenzfähig, wenn ein Säurerest in direkter Bindung mit einem Co-At. steht. Durch diese Auffassung ist es möglich, die Fähigkeit dieser Acidosalze zu erklären, unter der Wirkung der Wärme oder des NH_3 einen der als Ionen wirkenden Säurereste abzuspalten (siehe S. 898 bei „Sulfatoimidooktamminsalze").

Hydrosulfato-imido-oktammindikobaltisalze

$$\left[NHCo_2{}^{SO_4H}_{(NH_3)_8}\right]X_3.$$

Chlorid $\left[NHCO_2{}^{SO_4H}_{(NH_3)_8}\right]Cl_3$. Das Nitrat der zugehörigen Reihe wird 6mal mit konz. HCl verrieben und das Produkt aus H_2O umkryst. Reinviolett, seidenglänzende, in H_2O llösl. Kryst. (Werner und Baselli l. c.; Werner, Steinitzer und Rücker, Z. anorg. Ch. **21,** 96).

Bromid $\left[NHCo_2{}^{SO_4H}_{(NH_3)_8}\right]Br_3$. Aus dem Nitrat oder Sulfat durch Verreiben mit HBr zu dünnem Brei, Mischen mit gleichem Vol. Alk. nach 1stündigem Stehen, Absaugen und noch 4malige Wiederholung dieser Behandlung, schliesslich Entsäuern durch Alk. Das Rohprodukt wird zur Reinigung in kleinen Antheilen bei Wasserbad-T. in der zureichenden Menge H_2O unter Zusatz von HBr gelöst, die rothviolette Lsg. warm filtr. und sofort mit Eis gekühlt. Dabei kryst. das Bromid breiartig aus. Rein violette seidiger Krystallfilz, unter dem Mikroskop

lange, feine durchsichtige hellviolette Nadeln, in kaltem und warmem H_2O etwas löslicher als das Chloridnitrat (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16**, 148).

Jodid $\left[NHCo_2{}^{SO_4H}_{(NH_3)_8}\right]J_3$ aus der Lsg. des Chloridnitrats durch Lsgn. von Alkalijodiden. Dunkelbrauner Niederschlag, unter dem Mikroskop gut ausgebildete Prismen, neben warzigen undeutlich krystallin. Massen von gelbbrauner Farbe (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16**, 149).

Saures Sulfat $\left[NHCo_2{}^{SO_4H}_{(NH_3)_8}\right]{}^{SO_4H}_{SO_4}$. Das zugehörige Chloridnitrat wird mit konz. H_2SO_4 verrieben, die erhaltene hellviolette Lsg. auf dem Wasserbade erw., bis sich keine HCl mehr entwickelt, die Flüss. sehr langsam unter Umrühren in eisgekühltes H_2O eingetragen. Schwerer, krystallin., purpurvioletter Niederschlag, unter dem Mikroskop hellviolette, kleine prismatische Blättchen. Die wässerige Lsg. reagirt sauer und zersetzt sich theilweise bereits bei schwachem Erw. (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16**, 145).

Nitrat $\left[NHCo_2{}^{SO_4H}_{(NH_3)_8}\right](NO_3)_3$ im unreinen Zustande ist der S. 894 bei der Darstellung des Oxodiimidonitrats aus Fuskosulfat erwähnte violettrothe schwer lösl. Rückstand. Behufs annähernder Reinigung wird dieses Produkt mit kaltem H_2O gewaschen, bis die Waschflüss. nicht mehr grün, sondern violett durchgeht, dann in sehr kleinen Portionen in etwa der 20fachen Menge H_2O unter Zusatz eines Tropfens HNO_3, schwachem Erw. auf dem Wasserbade und fortwährendem Rühren gelöst und die filtr. Lsg. langsam erkalten gelassen. Hierbei scheidet sich das Nitrat als glänzender purpurvioletter krystallin. Niederschlag ab. Zur vollständigen Reinigung muss dieses Salz in das nachfolgende Chloridnitrat umgewandelt, dessen heiss ges. filtr. Lsg. mit wenig HNO_3 versetzt und der hierbei erhaltene Niederschlag aus H_2O umkryst. werden. Purpurviolette, seidenglänzende schuppenartige Kryst., unter dem Mikroskop prismatische Blättchen. Bei gew. T. kaum in H_2O lösl. mit schwach rosarother Färbung, leichter lösl. in warmem H_2O mit violettrother Farbe. Zersetzt sich mit H_2O schon bei Wasserbadwärme besonders, wenn eine zur Lsg. ungenügende Menge H_2O verwendet, nicht gerührt, nicht angesäuert wird. SO_4 ist darin nicht direkt nachweisbar (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16**, 139).

Chloridnitrat $\left[NHCo_2{}^{SO_4H}_{(NH_3)_8}\right]{}^{Cl_2}_{NO_2}$. Das zugehörige Nitrat wird 4mal mit konz. HCl verrieben, nach einigem Stehen mit gleichem Vol. Alk. vermischt und abgesaugt und schliesslich mit Alk. säurefrei gewaschen. Das erhaltene feste Produkt wird in möglichst wenig H_2O bei Wasserbadwärme unter fortwährendem Rühren gelöst und aus der filtr. Lsg. durch Kühlung mit Kochsalz-Eis ein krystallin., violetter Brei abgeschieden, welcher mit Alk. gewaschen wird. Nach dem Trocknen neben H_2SO_4 leichtes, seidig-krystallin. Salz, rein violett, in H_2O besonders in der Wärme ziemlich llösl. Unter dem Mikroskop lange,

schwach violette Nadeln. Die ges. Lsg. liefert mit NaCl oder KCl und Alk. mikroskop., violette Nadeln, mit NaBr oder KBr mikroskop., lange, violette Nadeln, mit lösl. Jodiden das weiter unten beschriebene Jodid, mit Oxalsäure sternförmig angeordnete lange, seidenglänzende, schwach rothviolette Nadeln, mit $K_4Fe(CN)_6$ gelbe Schuppen, $K_3Fe(CN)_6$ harzigen Niederschlag, unter dem Mikroskop undeutliche Blättchen neben körnigen braunen Aggregaten, mit $HAuCl_4$ braunrothen krystallin. Niederschlag, unter dem Mikroskop sternförmig angeordnete dunkelgelbe dicke Krystallnadeln (Goldsalz) neben weinrothen prismatischen Blättchen (Imidooktamminsulfat), mit H_2PtCl_6 weinrothen Niederschlag von gelblichen Blättchen und weinrothen Warzen (Werner und Baselli, Z. anorg. Ch. **16,** 142).

Sulfatoimidooktammindikobaltisalze

$$[SO_4(NH_3)_4Co . NH . Co(NH_3)_4OH_2]X_2 + 2H_2O$$

oder $so_4[so_4(NH_3)_4Co . NH . Co(NH_3)_3OH_2]X_2 + 2H_2O$; ($X = Cl$ oder NO_3), SO_4 elektrolytisch nicht abspaltbar (A. Werner, F. Steinitzer und K. Rücker, Z. anorg. Ch. **21,** 96).

Chlorid. Das Hydrosulfatoimidooktamminchlorid wird durch 6stündiges Erh. auf 110° und Umkryst. aus möglichst wenig H_2O unter Verlust von 1 Mol. HCl in $[HN : Co_2(NH_3)_8SO_4]Cl_2 + 2H_2O$ umgewandelt. Eigenschaften nicht angegeben. Die Entziehung von 1 Mol. HCl aus dem Hydrosulfatoimidooktamminchlorid dürfte wie beim nachfolgenden Nitrat auch durch NH_3 zu bewerkstelligen sein (nicht ausgeführt).

Nitrat. Reines Hydrosulfatoimidooktamminnitrat wird anhaltend und kräftig mit konz. NH_3 verrieben. Das Produkt von der für die Reihe typischen Zusammensetzung ist heller violett als die Muttersubstanz.

Hydronitrito-imido-oktammindikobaltisalze

$$\left[NHCo_2\frac{NO_2H}{(NH_3)_8}\right]X_4$$

entstehen aus den Salzen der Oxodiimidooktamminreihe, der Imidooktamminreihe und der Hydrosulfato-imidooktamminreihe durch Einwirkung von $NaNO_2$ und eines Ueberschusses an Mineralsäure.

Chlorid $\left[NHCo_2\frac{NO_2H}{(NH_3)_8}\right]Cl_4 + H_2O$. Durch Verreiben mit dem Spatel wird das feste Nitrat derselben Reihe in wenig konz. HCl zu orangegelber Flüss. gelöst, welche bald zu einem fleischfarbigen Krystallbrei erstarrt. Die Operation wird noch zweimal wiederholt und das Chlorid schliesslich aus HCl-haltigem H_2O umkryst. Rhombische Tafeln oder kurze Säulen. Sehr llösl. in H_2O, aus der Lsg. durch HCl fällbar (Werner, Z. anorg. Ch. **16,** 156).

Das **Sulfat** $\left[NHCo_2\frac{NO_2H}{(NH_3)_8}\right](SO_4)_2 + H_2O$ wird aus den Lsgn. des zugehörigen Chlorids oder Nitrats durch verd. H_2SO_4 quantitativ

gefällt. Orangefarbige, matte Kryställchen. Unlösl. in H_2O, lösl. in konz. H_2SO_4 mit dunkelorangegelber Farbe, lösl. in konz. HCl anscheinend unter Umwandlung in Chlorid (Werner l. c. 158).

Nitrat $\left[NHCo_2{NO_2H \atop (NH_3)_8}\right](NO_3)_4 + H_2O$. Zu einer Mischung von festem Oxodi-imidooktammindikobaltnitrat, H_2O und überschüssiger konz. HNO_3 wird unter Umrühren konz. Lsg. von $NaNO_2$ getropft, bis die Farbe des grünen Nitrats durch Schmutzigbraun in reines Orangegelb übergegangen ist und keine dunkelgefärbten Theilchen mehr wahrzunehmen sind. Das abgesaugte Produkt wird aus HNO_3-haltigem H_2O umkryst. Ausbeute etwa 100 % des grünen Nitrats. Aus HNO_3-haltiger wässeriger Lsg. büschelförmig angeordnete, orangegelbe, flache, seidenglänzende Nadeln, oft bis 1 cm lang. Kalt ges. wässerige Lsg. gibt mit verd. H_2SO_4 eine quantitative Fällung des Sulfats, unter dem Mikroskop Büschel vielfach gekrümmter Nadeln, HBr Ausscheidung langer rhombischer Kryst. (wahrscheinlich des Bromids), HCl nicht sofortige Fällung, konz. HNO_3 oder $AgNO_3$ lange flache Nadeln des Nitrats, KJ allmähliche Ausscheidung braungelber körniger Kryst., $Na_2S_2O_6$ perlmutterglänzende fleischfarbige Krystallmasse (anscheinend Blättchen), $K_4Fe(CN)_6$ lebhaft orangerothen Niederschlag mikroskopischer schwalbenschwanzartig verwachsener Prismen, $K_2Cr_2O_7$ hellgelbe amorphe Fällung, H_2PtCl_6 allmählichen Niederschlag mikroskopischer Prismen, K_2PtCl_4 sofort dicken flockigen Niederschlag (unter dem Mikroskop lange, konzentrisch angeordnete Nadeln (Werner, Z. anorg. Ch. **16**, 157).

Nitratoimidohexammindikobaltisalze

$$X\left[\begin{matrix}NO_3\\ H_2O\\ (NH_3)_3\end{matrix}\ Co \,.\, NH \,.\, Co {(OH_2)_2 \atop (NH_3)_3}\right]X_2 \quad (X = Cl \text{ oder } NO_3)$$

(Werner, Steinitzer und Rücker, Z. anorg. Ch. **21**, 108).

Chlorid. Aus dem Nitrat der Reihe durch vorsichtigen Zusatz von HCl sich in seidenglänzenden zarten rothgelben Blättchen ausscheidend, welche rasch abzufiltr. sind, weil sie sich bei längerer Einwirkung von HCl, wahrscheinlich infolge Eintrittes von Cl in das komplexe Radikal graubraun färben.

Nitrat. Bildet sich aus der warmen wässerigen Lsg. des Tetraaquoimidohexammindikobaltinitrats (S. 901) durch Zusatz von rauchender HNO_3, wobei das Ganze in wenigen Minuten zu einem Brei gelbbrauner Krystallblätter erstarrt. Kann aus mässig warmer Lsg. in H_2O durch HNO_3 umgefällt werden. Während die wässerige Lsg. des Nitrats durch HCl das vorstehende Chlorid fallen lässt, entsteht aus der heissen Lsg. durch HCl Imidohexamminchlorid (Melanochlorid).

Imidohexammindikobaltisalze (Melanokobaltsalze) sind nach Werner und Steinitzer (Z. anorg. Ch. **16**, 122 u. 161) Verbindungen, welche, soweit sie bisher untersucht sind, die Radikale

$$\left[NH\left\{Co^{X_2}_{(NH_3)_3}\right\}_2\right],\quad \left[NH\left\{Co^{(OH_2)_2}_{(NH_3)_3}\right\}_2\right] \quad \text{und} \quad \left[NH\begin{matrix}Co^{NO_2H}_{(NH_3)_3}\\ Co(NH_3)_3\end{matrix}\right]$$

enthalten. In welcher Weise diese positiven Radikale mit negativen zu Salzen zusammentreten, ist weiter unten bei den einzelnen Verbindungen ersichtlich.

Das **Imidohexammindikobaltchlorid** oder genauer Imido-tetrachloro-hexammindikobalthydrochlorid (Melanokobaltchlorid, III, 471)

$$\left[{}^{Cl_2}_{(NH_3)_3}Co\,.\,NH\,.\,Co^{Cl_2}_{(NH_3)_3}\right]HCl \quad \text{oder} \quad \left[{}^{Cl_2}_{(NH_3)_3}Co\,.\,NH_2\,.\,Co^{Cl_2}_{(NH_3)_3}\right]Cl$$

ist nach keinem der älteren Verfahren rein zu erhalten, weil daneben gleichzeitig ein in kaltem H_2O gleichfalls schwerlösl. Salz entsteht, welches dem Melanochlorid in seiner Zusammensetzung sehr nahe steht, aber zu einer anderen Verbindungsreihe gehört. Aus diesem Gemenge („rohes Melanochlorid") erhielten Werner und Steinitzer (l. c. 121) das reine Melanochlorid durch Lösen in konz. wässeriger H_2SO_3 unter Erw. und Zusatz eines Ueberschusses von HCl zur gelbroth gewordenen Lsg. Hierbei wird das begleitende dunkelgraue Chlorid in bisher nicht näher bekannter Weise in ein lösl. die Isolirung des Melanochlorids nicht weiter störendes Produkt umgewandelt. Melanochlorid kann auch aus dem weiter unten beschriebenen Nitrate

$$\left[NH\left\{Co^{(OH_2)_2}_{(NH_3)_3}\right\}_2\right](NO_3)_4$$

durch Fällen seiner warmen Lsg. mit HCl (Werner und Steinitzer l. c. 162) gewonnen werden.

Im Melanochlorid nimmt Werner HCl additionell an die Imidgruppe des Radikals gebunden an, so dass diese wie auch in Vortmann's Formel, welche, als Bruttoformel betrachtet, mit der Wernerschen übereinstimmt, als NH_2Cl im Chlorid enthalten ist. Das reine Melanochlorid ist ein glänzend grauschwarzes krystallin. Pulver, unter dem Mikroskop Blättchen von grauer in Violett spielender Farbe. Sehr schwer lösl. in kaltem H_2O. Die Lsg. ist schwach roth und reagirt schwach sauer. Warmes H_2O löst gelbroth. Diese Lsg. zersetzt sich bei weiterem Erh. unter Abscheidung von Kobalthydroxyd und intensiver Rothfärbung. Kalte verd. und konz. HCl und andere warme Säuren rufen keine oder keine tiefgehenden Veränderungen hervor. Beim Kochen mit Säuren tritt theilweise Zersetzung ein. Mit $AgNO_3$, $AgNO_2$, Ag_2SO_4 bildet das Melanochlorid die entsprechenden Salze.

„Rohes Melanochlorid" erhielten Werner und Steinitzer (l. c. 159) nach folgendem in einigen Punkten abgeänderten Vortmannschen Verfahren. Eine siedende Lsg. von 50 g $CoCl_2 + 6H_2O$ in 30 ccm H_2O wird mit 250 ccm NH_3 vom SG. 0,927 versetzt, aufgekocht, heiss filtr. und in offener Schale an luftigem Orte 24 bis 36 Stunden stehen gelassen. Dabei verschwindet der NH_3-Geruch fast vollständig und es scheidet sich an den Gefässwänden eine harte rothe Krystallkruste aus, von welcher die Flüss. getrennt werden muss. Zu dieser fügt man nach dem Filtr. 150 ccm HCl vom SG. 1,172, wodurch sie schwarzviolett wird und eine gelbbraune krystallin. Fällung

(A) ausscheidet. Von dieser wird nach 4—5 Minuten abfiltr. Das dunkelviolette Filtr. scheidet im Verlauf von 6 Stunden an kühlem Orte an den Wänden der Schale eine dichte schwarze Krystallkruste aus (10 g aus 100 g $CoCl_2 + 6H_2O$), welche aus Dichrochlorid, Melanochlorid und einem anderen noch nicht näher gekannten Chlorid besteht. Das Dichrochlorid wird durch wiederholtes Ueberschichten und Stehenlassen des Salzgemenges mit H_2O in Lsg. gebracht. Mit dieser Extraktion fährt man fort, bis die entstehende Lsg. nicht mehr violett, sondern bräunlich gefärbt erscheint. Aus den vereinigten Laugen kann durch viel HCl Dichrochlorid (60 g aus 120 g Salzgemisch) ausgeschieden werden. Der Lösungsrückstand (B) und die mit H_2O bis zum Grauwerden ausgezogene Fällung A dienen als „rohes Melanochlorid" zur Darstellung des reinen Melanochlorids oder des Nitrats. A + B aus 1200 g $CoCl_2 + 6H_2O$ = 20 + 48 g = 68 g.

Imido-hexamin-dikobaltbromid oder Imido-tetrabromo-hexammin-dikobalt $\left[{}^{Br_2}_{(NH_3)_3}CoNHCo^{Br_2}_{(NH_3)_3}\right]$ wird aus der Lsg. des nach dem Jodid beschriebenen Nitrats durch HBr gefällt. Feines schmutziggrünes Pulver, in kaltem H_2O sehr schwer mit grünlicher Farbe lösl., wird durch warmes H_2O zersetzt (Werner und Steinitzer l. c. 163).

Imido-hexamin-dikobaltjodid $\left[NH\left\{Co^{J_2}_{(NH_3)_6}\right\}_2\right]$ hellbraune Fällung aus der Lsg. des nachfolgenden Nitrats und HJ. Sonst dem Bromid ähnlich (Werner und Steinitzer l. c. 164).

Imido-tetraquo-hexammin-dikobaltnitrat $\left[NH\left\{Co^{(OH_2)_2}_{(NH_3)_3}\right\}_2\right](NO_3)_4$. Das „rohe Melanochlorid" wird mit der dem gebundenen Cl äquivalenten Menge $AgNO_3$ in stark HNO_3-haltiger, heisser Lsg. umgesetzt. Dabei schäumt die Flüss. auf, wahrscheinlich von entweichendem O. Das dunkelbraun gefärbte Filtr. vom AgCl scheidet beim Abkühlen obiges Nitrat in braunrothen Kryst. ab, während aus der Mutterlauge nach einiger Zeit Ozoimidohexammindikobaltinitrat in grünen Blättern (siehe folgende Seite) auskryst. Das rothe Nitrat wird durch Umkryst. aus heissem, schwach HNO_3-haltigem H_2O gereinigt. Unter dem Mikroskop flache granatrothe quadratische Prismen. In kaltem H_2O weniger lösl. als in heissem. Wird durch konz. H_2SO_4 in ein violettes Sulfat umgewandelt, durch verd. oder konz. HNO_3 in der Kälte nicht angegriffen. HCl, HBr, HJ fällen aus der Lsg. des Nitrates das vorstehend beschriebene Chlorid, Bromid, Jodid (Werner und Steinitzer l. c. 160 f.).

Hydronitrito-imido-hexammin-dikobaltsalze.

Die Imidgruppe der Verbindungen der Imidohexamminreihe besitzt wie die der Imidooktamminreihe die Fähigkeit, mit den ins komplexe Radikal eintretenden Gruppen HNO_2 und HSO_4 innere Salzbildung

einzugehen. Von solchen Verbindungen haben Werner und Steinitzer (l. c. 165) bloss das **Chlorid**

$$\left[\begin{matrix} NO_2 \\ | \\ HNH \end{matrix} \begin{matrix} \searrow \\ \swarrow \\ \searrow \end{matrix} \begin{matrix} Co(NH_3)_3 \\ \\ Co(NH_3)_3 \end{matrix}\right] Cl_4 + H_2O$$

untersucht. Reines Melanochlorid wird mit HCl-haltigem H_2O unter Zusatz von $NaNO_2$ beim Erh. zu einer rothgelben Flüss. gelöst. Dabei muss die Lsg. stets sauer gehalten werden. Nach dem Filtr. wird das gleiche Vol. konz. HCl zugefügt und gekocht. Unter Entweichen von Stickoxyden scheidet sich das Hydronitritochlorid in braunrothen flimmernden Blättchen aus. Wird durch Lösen in warmem H_2O und Fällen mit HCl gereinigt.

Ozoimidohexammindikobaltisalze („grüne Reihe")

$[O_2 : HN : Co_2(NH_3)_6]X_3$ ($X = Cl$ oder NO_3)

(Werner, Steinitzer und Rücker, Z. anorg. Ch. **21,** 109).

Chlorid wird aus der kalten konz. Lsg. des Nitrats durch HCl im Verlaufe mehrerer Stunden als dichtes schwarzes, in kaltem H_2O sehr schwer lösl. Krystallpulver ausgeschieden. Aus heissem H_2O unter Zusatz von etwas HCl umkryst., kleine braunschwarze Kryst., unter dem Mikroskop rautenförmige lauchgrün durchscheinende Blättchen. Die wässerige Lsg. reagirt sauer.

Nitrat entsteht neben Imido-tetraquo-hexammindikobaltinitrat durch Umsetzung des „rohen Melanochlorids" mit $AgNO_3$ in stark salpetersaurer Lsg. und scheidet sich aus der Mutterlauge der genannten Verbindung in dunkelgrünen Blättchen aus (Werner und Steinitzer, Z. anorg. Ch. **16,** 160; **21,** 109). Die Blättchen zeigen zahlreiche Zwillingsbildungen. Durch gestörte Kryst. wird das Salz als bronzegrün glänzendes Pulver erhalten, unter dem Mikroskop rautenförmige Plättchen. Ziemlich llösl. in H_2O. Aus der wässerigen Lsg. fällen HCl das Chlorid, HBr das Bromid, KCN einen braunen Niederschlag. Durch SO_2 wird die grünbraune wässerige Lsg. roth, bei darauffolgendem Abdampfen mit HCl entsteht 1,6-Dichlorotetramminchlorid neben viel Kobaltosalz. Gibt mit rauchender HNO_3 unter Aufschäumen ein kryst. rothes Salz, dessen wässerige Lsg. nach Zusatz von HCl Dichloroaquotriaminkobaltchlorid ausscheidet.

Diozotriimidodekammintetrakobaltisalze
(„schwarze Reihe").

Chlorid $O_4(HN)_3Co_4(NH_3)_{10}Cl_8 + 2H_2O$ oder

$$Cl_2\left[Co\begin{matrix}(NH_3)_3 \\ Cl\end{matrix} \begin{matrix} \diagup NH_2 \diagdown \\ \diagdown \; O_2 \; \diagup \end{matrix} Co\begin{matrix}(NH_3)_2 \\ OH_2\end{matrix} - \overset{H_2}{N} - \right.$$

$$-Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\Cl\end{matrix}\!\!\left\langle\begin{matrix}NH_2\\O_2\end{matrix}\right\rangle\!\!Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\Cl\end{matrix}\Bigg]Cl_2 + H_2O\ (?)^{1)}$$
$$\underset{Cl}{\llcorner\!___\!\lrcorner}$$

(Werner, Steinitzer und Rücker, Z. anorg. Ch. **21**, 111; daselbst 96—106 die Begründung der Konstitutionsformeln der von den drei Autoren dargestellten neuen komplexen Kobaltiake). 300 g Oxykobaltamminnitrat werden in 2 L. H_2O von 50° gelöst, filtr., mit dem gleichen Vol. H_2O verd. und nach dem Erkalten mit 4 L. konz. HCl vermischt. Durch die erhaltene violette Lsg., in mehrere Woulf'sche Flaschen vertheilt, wird während 1 Stunde ein kräftiger Luftstrom gesaugt. Hierdurch wird die Farbe der Lsg. mehr rothviolett und das oben genannte Chlorid scheidet sich schwarz, krystallin. ab. Es wird nach einigen Stunden filtr., mit Alk. und Ae. gewaschen und getrocknet. Behufs Reinigung führt man das rohe Chlorid in das Nitrat über, reinigt dieses und fällt es in gelinder Wärme durch HCl wieder als Chlorid aus.

Tiefschwarzes glänzend kryst. Pulver, sehr wenig in kaltem, leichter in heissem H_2O lösl. und aus dieser gelbbraunen Lsg. durch HCl wieder ausfällbar. Die Lsg. wird bei 60—70° theilweise, beim Kochen vollständig zersetzt unter Ausscheidung gelbbrauner Flocken. Mit H_2PtCl_6 und $HgCl_2$ braune schwer lösl. Fällungen. Wird an der Luft nach einiger Zeit matt und grau. Schwache Säuren verändern das Salz nicht, HCl selbst beim Kochen kaum, konz. H_2SO_4 und HNO_3 zerstören es.

Bromid $Co_4N_{13}O_5H_{35}Br_8$ oder $\left[O_4(HN)_3Co_4\begin{matrix}(NH_3)_{10}Br_3\\OH_2\end{matrix}\right]Br_5$ wird aus der Lsg. des Nitrats durch konz. HBr als schwarzes glänzend kryst. Pulver ausgeschieden. Dem Chlorid ähnlich, jedoch noch schwerer lösl.

Nitrat $Co_4N_{18}H_{43}O_{24}$ oder $O_4(HN)_3Co_4(NH_3)_{10}(OH_2)_4(NO_3)_5 + H_2O$

$$= (O_3N)_2\Bigg[Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\OH_2\end{matrix}\!\!\left\langle\begin{matrix}NH\\O_2\end{matrix}\right\rangle\!\!Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\OH_2\end{matrix}-NH-$$

$$-Co\begin{matrix}(NH_3)_2\\OH_2\end{matrix}\!\!\left\langle\begin{matrix}NH\\O_2\end{matrix}\right\rangle\!\!Co\begin{matrix}(NH_3)_3\\OH_2\end{matrix}\Bigg](NO_3)_2 + H_2O.$$
$$\underset{NO_3}{\llcorner\!___\!\lrcorner}$$

Festes Chlorid wird mit der dem Gesammt-Cl äquivalenten Menge $AgNO_3$ in konz. Lsg. bei Gegenwart von etwas HNO_3 in gelinder Wärme umgesetzt. Wenn keine weitere Abscheidung von AgCl erfolgt, wird abgesaugt und die dunkelbraune Lsg. sich selbst überlassen. Nach einigen Stunden haben sich pechschwarze tetraëdritähnliche Kryst. des Nitrats ausgeschieden. In Bezug auf Zersetzlichkeit und das Ver-

---

[1]) Die hier reproduzirte Konstitutionsformel weicht von der durch Werner festgestellten empirischen Zusammensetzung um 3 H ab. Diese Abweichung verschwindet, wenn man für die 3 NH_2 3 Imidgruppen setzt.

halten gegen H_2PtCl_6 und $HgCl_2$ dem Chlorid ähnlich. Liefert, mit konz. HNO_3 überschichtet und so lange schwach erw., bis sich eine dunkelrothe Lsg. gebildet hat, nach dem Erkalten neben Kobaltosalz hellrothe Kryställchen von Trinitratotriamminkobalt $(O_3N)_3Co(NH_3)_3$. Die wässerige Lsg. dieser Verbindung gibt auf Zusatz von HCl einen Niederschlag von Dichloroaquotriamminchlorid $\left[{Cl \atop H_2O} Co(NH_3)_3\right]Cl$.

Durch $NaNO_2$ wird in der stark salpetersauren Lsg. des Nitrats neben einer Mutterlaugensubstanz, welche mit HCl Dichlorotetrammin-chlorid liefert, in rothbraunen Krystallblättchen ein Salz der Imido-hexamminreihe gebildet, möglicherweise Nitratoimidotriaquohexammin-dikobaltinitrat.

Aethylendiaminkobaltisalze siehe Jörgensen (J. pr. [2] **39,** 16; **41,** 448, 458; Z. anorg. Ch. **22,** 123); Petersen (O. **22,** 417); Kurnakow (Z. anorg. Ch. **17,** 223); Beilstein's Handb. d. org. Ch., 3. Aufl. (I, 1152 und Ergänzungsband I, 626); Werner und Herty (O. **38,** 336 ff.); **Dinitritodiäthylendiaminkobaltisalze**, Werner und Humphrey (B. **34,** 1719); **1,6-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltisalze,** Werner (ibid. 1733); **1,2-Chloronitritodiäthylendiaminkobaltisalze**, Werner und Gerb (ibid. 1739); **Oxalodiäthylendiaminkobaltisalze**, Werner und Vilmos (Z. anorg. Ch. **21,** 145), **Triäthylendiaminkobaltosulfat,** A. Werner, W. Spruck und J. Pastor (Z. anorg. Ch. **21,** 201).

Kobalt und Phosphor.

Kobaltphosphid Co_2P entsteht durch Einwirkung von PCl_3 (jedoch nicht von PBr_3 oder P-Jodiden) auf Co oberhalb der Rothglut. Doch darf eine bestimmte T. nicht überschritten werden, da sich sonst auf Kosten der Glas- oder Porzellansubstanz ein Co-Silikat bildet, welches nicht entfernt werden kann. Stahlgraue prismatische Nadeln. Wird durch Cl und durch geschmolzene Alkalien angegriffen und verliert bei stärkerem Erh. P. PFl_3 greift zwar das Co_2P bei Rothglut an, aber das Produkt ist durch $CoFl_2$ und durch Fluoride aus dem Glase verunreinigt (Granger, C. r. **123,** 176). Ein gleich zusammengesetztes Phosphid hat Maronneau (C. r. **130,** 656) mit dem SG.[15] 6,4 so wie sein Ni_2P erhalten. — Co_2P_3 entsteht durch Einwirkung von P auf $CoCl_2$, wie beim Eisenphosphid beschrieben. Schwarze metallglänzende leicht zerbrechliche Masse, nicht magnetisch, gegen HCl, HNO_3, Königswasser widerstandsfähig, bei Rothglut nicht veränderlich. Cl wirkt erst bei hoher T. ein. Verliert beim Erh. in der Gasflamme P und hinterlässt einen geschmolzenen metallischen Rückstand (Granger, C. r. **122,** 1484; Bl. [3] **15,** 1086).

Kobalt und Arsen.

Kobaltoarseniat $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$ erhielt O. Ducru (C. r. **131,** 675) durch Einwirkung von $(NH_4)_3AsO_4$ auf Lsgn. von Kobaltosalzen in der Hitze bei Gegenwart von NH_4-Salzen. Klinorhombische, hellrosarothe Nadeln.

Nach O. Ducru (C. r. **131,** 675; A. ch. [7] **22,** 160) bildet Co drei Reihen **ammoniakalischer Arseniate**, welche sich vom Erythrin $Co_3(AsO_4)_2 . 8H_2O$ durch Ersatz von 1, 2, 3 Mol. H_2O durch NH_3 ableiten. Diese Salze sind analog den von Bette (A. Ph. **15**) beschriebenen Zn-Salzen konstituirt. Speziell beschrieben werden nachstehende Verbindungen. **$Co_3(AsO_4)_2 . 3NH_3 . 5H_2O$.** Es wird erhalten, wenn man eine Ammoniumsalze enthaltende Co-Salzlsg. mit 350 ccm 20%iger NH_3-Lsg. versetzt, auf 1 L. ergänzt und erh. Hierbei entsteht vorerst ein violetter gelatinöser Niederschlag, welcher sich beim Erh. unter Röthung in klinorhombische Nadeln oder Tafeln umwandelt. — **$Co_3(AsO_4)_2 . 2NH_3 . 6H_2O$** entsteht bei Anwendung von 60 ccm, **$Co_3(AOs_4)_2 . NH_3 . 7H_2O$** bei Anwendung von 15 ccm NH_3-Lsg. für je 1 L. der gemischten Lösungen.

Kobalt und Kohlenstoff.

Kaliumkobaltocyanid. Bei der Umwandlung von $K_4Co(CN)_6$ in $K_3Co(CN)_6$ bei Gegenwart von HCN in alkalischer Lsg. wird fast doppelt so viel O-Gas aufgenommen, als sich nach $2K_4Co(CN)_6 + 2H_2O + O = 2K_3Co(CN)_6 + 2KOH + H_2O$ berechnet. Die Flüss. nimmt bei der Oxydation eine tief braunrothe Farbe an. In saurer Lsg., welche hierbei gelb wird, wird die $1\frac{1}{2}$fache der berechneten Menge O absorbirt. Nebenprodukte der Reaktion waren nicht aufzufinden. Wahrscheinlich bilden sich zwei verschiedene Kobalticyanide (Thomas Moore, Ch. N. **68,** 295). — Bei rasch verlaufender Oxydation einer Lsg. von $K_4Co(CN)_6$ durch freien O wird doppelt so viel O aufgenommen, als der Gleichung $8KCN + 2Co(CN)_2 + H_2O + O = 2K_3Co(CN)_6 + 2KOH$ entspricht, und findet sich nach Beendigung der Reaktion das ganze aufgenommene O in Form von H_2O_2 vor. Letzteres wirkt seinerseits weiter oxydirend, wenn man die Operation verlangsamt. Die aufgenommene Menge O ist jenem H äquivalent, welches sich beim Kochen einer konz. Lsg. von $K_4Co(CN)_6$ im Dunkeln bildet. Auch verd. Lsgn. von $K_4Co(CN)_6$ entwickeln beim Erh. in Gegenwart von platinirtem Pt H, jedoch sehr träge, gehen aber unter diesen Umständen durch O sehr rasch in $K_3Co(CN)_6$ über. Da endlich letzteres durch nascirenden H zu $K_4Co(CN)_6$ reduzirt wird, ist die Aufnahme von O durch $K_4Co(CN)_6$ als ein sekundärer Prozess aufzufassen, d. h. durch $K_4Co(CN)_6$ wird primär H_2O zerlegt unter Herstellung eines Gleichgewichtes zwischen $K_4Co(CN)_6$, $K_3Co(CN)_6$ und H, dessen Einstellung durch das Pt beschleunigt wird. Der O bewirkt eine rasche Umwandlung, indem er H als H_2O_2 wegschafft (W. Manchot und J. Herzog, B. **33,** 1742).

Kaliumkobalticyanid. Durch Kobalticyankaliumlsg. werden Fällungen hervorgerufen in: $AgNO_3$ — weiss, klumpig; $Hg_2(NO_3)_2$ — weiss, flockig; $CuSO_4$ — blau; $Bi(NO_3)_3$ — dicht, weiss; $CdCl_2$ — weiss, amorph; $FeCl_2$ — erst grün, bald gelb; $FeSO_4$ — gelblichweiss; $MnCl_2$ — weiss; $ZnSO_4$ — dicht, weiss; $COCl_2$ — rosenroth; $NiCl_2$ — blaugrau. Die Fällungen sind unlösl. in HNO_3, HCl, H_2SO_4, Essigsäure und werden von den Alkalien zerlegt. Nur das

Bi-Salz ist in HCl lösl. NH_3 löst die Niederschläge des Cu, Ag, Cd, Zn, Co und Ni (E. H. Miller und J. A. Mathews, J. Am. Ch. Soc. **22,** 62).

Kobaltokobalticyanwasserstoffsäure, $H_3Co_3(CN)_{11}$, entsteht nach Jackson und Comey (Am. **19,** 271) durch Erh. von Kobaltocyanwasserstoff mit HNO_3. Die Säure wie ihre nachfolgenden Salze enthalten (im Gegensatze etwa zum Berlinerblau) sämmtliches Kobalt als Bestandtheil des komplexen Radikals.

Kaliumdihydrokobaltokobalticyanid $KH_2Co_3(CN)_{11} \cdot H_2O$ ist nach C. Loring Jackson und A. M. Comey (Am. **19,** 271) die rothe gelatinöse Substanz, welche sich durch mehrstündiges Erh. einer Lsg. von $K_4Co(CN)_6$ mit HNO_3 auf dem Wasserbade bildet. Ausgewaschen und getrocknet, wird sie graugrün, dann aber durch minimale Mengen Wasserdampf wieder roth. Sehr hygroskopisch, langsam in kaltem H_2O lösl., leichter in H_2O von 60°. Die Lsg. reagirt stark sauer und trocknet zu einem rothbraunen Gummi ein. Sie liefert Niederschläge mit den Salzen des Ba, Ca, Zn, Mn, Ag — lachsfarbig, $\overset{III}{Fe}$ — gelbbraun, $\overset{II}{Fe}$, Pb — hellgelb, Ni — graugelb, Co — fleischfarbig, mit Hg- und Mg-Salzen keine Fällung. Sie wird nicht durch Alk. gefällt. Beim Erh. mit überschüssiger Kalilauge wird die Lsg. des Monokaliumsalzes erst dunkelbraun und scheidet dann Kobalthydroxyd aus, aus dessen hellgelbem Filtr. nach Zusatz von Essigsäure Alk. Kaliumkobalticyanid in weissen Nadeln neben einem gelben Oele unbekannter Zusammensetzung ausscheidet.

Dikaliumhydrokobaltokobalticyanid $K_2HCo_3(CN)_{11} + 2H_2O$. Aus der wässerigen Lsg. der vorstehenden Verbindung durch Kaliumacetat, röthlicher flockiger Niederschlag, wlösl. in kaltem, llösl. in heissem H_2O, unlösl. in Alk. (Jackson und Comey).

Baryumhydrokobaltokobalticyanid $BaHCo_3(CN)_{11} + 1\frac{1}{2}H_2O$, lösl. in einem Ueberschusse des K-Salzes; behält sein Krystallwasser noch bei 180°; wird bei 110° schiefergrau, bei 180° schieferblau, bei 225° unter geringer Zersetzung reinblau. In H_2O etwas lösl., nach Trocknen auf dem Wasserbade unlösl. (Jackson und Comey).

Silberkobaltokobalticyanid $Ag_3Co_3(CN)_{11} + H_2O$ wird, im Vakuum getrocknet, schiefergrün; nimmt sehr leicht unter Röthung H_2O auf (Jackson und Comey).

Cuprikobaltokobalticyanid $Cu_3[Co_3(CN)_{11}]_2 + 2H_2O$ (Jackson und Comey).

Kobaltorhodanid $Co(SCN)_2 + 3H_2O$ erhalten durch Einwirkung von 10%iger HSCN auf $CoCO_3$ in der Wärme und Verdunsten der filtr. Lsg. über H_2SO_4, dunkelviolette sehr hygroskopische rhombische Tafeln; Messung (A. Sachs, Z. Kryst. **34,** 162).

Kobaltodoppelrhodanide $R_2Co(SCN)_4$, worin $R = K$, Na, NH_4, ½Ba, haben A. Rosenheim und R. Cohn (B. **33,** 1113) durch Einwirkung der Rhodanide RSCN auf eine Lsg. von $Co(SCN)_2$ gewonnen.

Das K- und NH_4-Salz enthalten 4, das Na- und Ba-Salz 8 Mol. Krystallwasser. Sie bilden tiefblaue Kryst., llösl. in wenig H_2O und in Alk. mit tiefblauer Farbe, welche bei der konz. wässerigen Lsg. durch den geringsten Wasserzusatz in Hellrosa übergeht. In verd. alkoholischer sowie in konz. wässeriger Lsg. verhalten sie sich als Verbindungen des Anions $Co(SCN)_4$. In verd. wässeriger Lsg. tritt hydrolytische Spaltung ein. (Vergl. auch Rosenheim und Cohn, Z. anorg. Ch. **27**, 280.) — **$(NH_4)_2Co(SCN)_4$** und **$K_2Co(SCN)$** wurden wasserfrei von Treadwell (Z. anorg. Ch. **26**, 108) durch Verdunsten jener blauen amylalkoholischen Lsg. erhalten, welche durch Schütteln einer mit NH_4SCN bezw. KSCN versetzten Co-Salzlsg. mit Amylalkohol gewonnen wird. Die Verbindungen liessen sich aus Aceton umkryst. Das NH_4-Salz bildet schön blaue Nadeln, das K-Salz weniger intensiv gefärbte Blättchen.

Kobalt und Silicium.

Kobaltsilicide. Co_2Si. Man erh. 10 Thle. Si mit 90 Thln. Co im Kohletiegel im elektrischen Ofen und behandelt die Schmelze mit sehr verd. HNO_3. Stahlgrau metallglänzends krystallin. Produkt; SG. 7,1; leichter schmelzbar als das Metall. Verbrennt in Fl bei gew. T., in Cl bei Rothglut, liefert mit HFl bei Rothglut ein brennbares Gas, wirkt auf HCl, HBr und HJ bei gleicher T. nur langsam ein, wird nicht durch kaltes H_2O, wohl aber bei dunkler Rothglut durch H_2O zersetzt, von Königswasser und schmelzenden Alkalien leicht angegriffen (Vigouroux, C. r. **121**, 686). — **CoSi.** 400 g 10⁰/₀iges Kupfersilicid und 40 g Co werden 4—5 Minuten mittelst eines Stromes von 950 Amp. und 50 Volt im Kohlentiegel im elektrischen Ofen von Moissan erh. Glänzende prismatische Kryst., $D.^{20}$ 6,3, ritzt schwach Glas, wird von Säuren ausser HCl nur wenig angegriffen, gegen Oxydationsmittel sehr beständig (P. Lebeau, C. r. **132**, 556; Bl. [3] **25**, 534).

$10\,SiO_2 . Co_2O_3 . 2(K_2, Co)O$ (Hautefeuille und Perrey, Ch. C. **1890**, II, 716).

Kobalt und Magnesium.

Magnesiumkobaltit $MgCoO_3$ entsteht bei 10 Minuten langem Erh. von 150 g Co_2O_3 und 75 g MgO mittelst eines Stromes von 300 Amp. und 70 Volt. Granatrothe metallglänzende Kryst., $SG._{20}$ 5,06; etwas weicher als Glas, gegen Hitze sehr beständig. Wird von HCl, HNO_3, H_2SO_4, NH_3 zersetzt, von HFl gelöst, von Cl, Br, S unterhalb Rothglut verändert, von $KClO_3$ und KNO_3 nicht angegriffen (Dufau, C. r. **123**, 239; A. ch. [7] **12**, 257; vergl. III, 400).

Kobalt und Bor.

Kobaltborid, wie das Eisenborid gewonnen bei etwa 1200°, hat SG. 7,25, ist magnetisch und ritzt Quarz, verändert sich leicht an

feuchter Luft und ist im Allgemeinen dem Eisenborid sehr ähnlich (Moissan, C. r. **122,** 424).

Kobaltoborat $Co_2B_2O_5$ erhielt Ouvrard (C. r. **130,** 335) durch Schmelzen von $CoCl_2$ mit B_2O_3 im Verhältnisse ihrer MG. Rothviolette Prismen. — $Co_3(BO_3)_2$ entstand bei Verringerung der Menge des B_2O_3. Rosenrothe Rhomben.

Kobaltlegirungen.

Co_3Al_{13}. Durch Schmelzen von 1 Thl. Co mit 6 Thln. Al und Behandeln des Regulus mit HCl von 2%, federförmige Krystallaggregate von gröberer Struktur und bläulicherer Farbe als $NiAl_3$ (S. 922) (O. Brunck, B. **34,** 2733).

Zeisel.

Nickel.

i. AG. = 58,7; d. AG. 58,3.

Vorkommen. Nach P. Ulrich (Quart. Journ. Geol. Soc. **46,** 619) ist das 1885 von Skey im Sande der Big-Bay, Westküste der Südinsel Neuseeland, entdeckte Mineral Ni_2Fe, der **Awaruit**, unzweifelhaft terrestrischen Ursprunges. — Arsenhaltige Ni-Erze wurden um die Mitte des 19. Jahrhunderts hauptsächlich in Deutschland (Sangerhausen) und Oesterreich (Dobschau, Leogang, Brixlegg) gewonnen. Sulfiderze kommen im Sudburydistrikte in Kanada hauptsächlich als Magnetkies mit 3—3,5 % Co + Ni und Co : Ni = 1 : 40 bis 1 : 50 vor, während der skandinavische Magnetkies mit Eisennickelkies (Beiern in Nordland) bis 11 % Co + Ni enthält. Die kanadischen und skandinavischen Ni-Erze enthalten Cu. Silikaterze finden sich in Neukaledonien (Garnierit), Oregon, Texas, Nordkarolina, im Ural und in Schlesien (Vogt, Berg.- u. Hüttenm. Z. **52,** 13). — Die Nickelerze von Frankenstein in Schlesien, B. Kosmann (Berg- u. Hüttenm. Z. **49,** 111), E. B. v. Foullon (Oe. Z. f. B. u. H. **43,** 255); neue kaledonische Nickelerze, Th. Moore (Ch. N. **62,** 180); Vorkommen und Produktion von Ni auf der Erde, C. Blömecke (Berg- u. Hüttenm. Z. **49,** 237); Pt-haltiges Ni-Erz von Sudbury in Kanada, F. W. Clarke und Ch. Catlett (Ch. N. **67,** 53); Nickelskutterudit von Silver City in Neumexiko, E. Waller und A. J. Moses (Sil. [3] **45,** 164); andere Nickelvorkommen, E. B. v. Foullon (Z. Kryst. **24,** 643); das Vorkommen und die Verbreitung des Ni im rheinischen Schiefergebirge, H. Laspeyres (Z. Kryst. **25,** 592); Nickelerzgang am nordwestlichen Oberharz, F. Klockmann (Jahrb. Min. **1896,** I, 63); Nickeleisensulfid aus Sudbury, Ontario, Kanada, W. F. Hillebrand (Z. Kryst. **25,** 284); die Nickelmine zu Lancaster Gap, Pennsylvanien, J. F. Kemp (Z. Kryst. **26,** 526); neue Nickelmineralien, St. H. Emmens (M. sc. [4] **7,** II, 940); neue Nickelmineralien der Provinz Messina, G. La Vall (R. A. L. [5] **7,** II, 68); Nickelerze vom Ural, Helmbacker (Berg- u. Hüttenm. Z. **1895,** 142).

Verhüttung der Nickelerze. Bei der Darstellung von Ni gewinnen gegenüber dem Garnierit die „chokoladefarbenen Ni-Erze“ von Neukaledonien, welche infolge ihres geringeren Gehaltes an MgO eine gute leichtflüss. Schlacke liefern, immer grössere Bedeutung. Sie ent-

halten 17—41 % Ni und sind chemisch nicht einheitlich (Th. Moore, Ch. N. **70**, 279). — Um das Ni aus Ni-armen Magnetkiesen zu extrahiren, oxydirt Björkman (Berg- u. Hüttenm. Z. **52**, 116) einen Theil des vorhandenen FeS_2 durch Rösten, lässt das Röstgut, mit $NaHSO_4$ und NaCl gemengt, bis zur Vollendung der Einwirkung liegen, unterwirft der chlorirenden Röstung, extrahirt mit wenig H_2O und H_2SO_4 Ni, Cu und Fe, fällt letzteres mit $CaCO_3$, Cu vorsichtig mit Na_2S, bringt, falls NiS mitgefallen, dieses durch Zusatz entsprechender Mengen saurer noch Cu-haltiger Extraktionslauge wieder in Lsg. und fällt das Ni aus der Endlauge durch $NaCO_3$. — Aus Ni-Erzen, welche Cu und Fe enthalten, scheiden sich beim Schmelzen mit Alkalisulfiden oder Alkalisulfaten + C als Zuschlag die Sulfide der drei Metalle nach Maassgabe ihres SG. schichtenweise ab, und zwar NiS zu unterst. Es kann somit von den anderen Sulfiden entweder oberhalb oder unterhalb der Schmelz-T. mechanisch getrennt werden (B. M. Thompson, P. **18**, 246). — Zur gleichzeitigen Extraktion des Ni aus Erzen, welche es als Silikat enthalten, und zur Gewinnung von Eisenoxydfarben erh. Storer (P. **19**, 913) die Erze mit einer Lsg. von $FeCl_3$ in geschlossenen Gefässen auf mindestens 180°. Hierdurch geht Ni als $NiCl_2$ in Lsg. und wird Eisenoxyd aus dem $FeCl_3$ abgeschieden. — Um das Rissigwerden von Ni beim Schmieden zu verhüten, muss das Metall durch Reduktion von NiO mit Mehl unter Zusatz von Mn dargestellt, in mit dünnem Chamottefutter versehenen Graphittiegeln umgeschmolzen und dabei mit 0,14 % Mg versetzt werden (Wedding, Berg- u. Hüttenm. Z. **52**, 149).

Die Extraktion von Ni nach dem CO-Verfahren von Mond wird im grossen Maassstabe in folgender Art durchgeführt. Der Kupfernickelstein aus kanadischem Nickelerz mit 40 % Ni und 40 % Cu wird nach dem Entschwefeln durch Rösten bei nicht mehr als 400° durch H-reiches Wasser- oder Generatorgas reduzirt und sodann im „Verflüchtiger“, einem durch Zwischenwände vielfach untertheilten eisernen Zylinder, bei nicht mehr als 80° von unten nach oben von CO durchströmt, während die Masse unter der Wirkung eines mechanischen Rührwerkes steht. Das hier entstandene $Ni(CO)_4$ passirt eine Reihe von auf etwa 180—200° gehaltenen Kammern, wo es zu Metall und CO zerfällt. Letzteres wird wieder in den „Verflüchtiger“ geleitet. In welcher Form sich das Ni ausscheidet, hängt von der T. und der Geschwindigkeit des Gasstromes ab. Bei 150° erhält man es als zusammenhängenden glänzenden Ueberzug, welcher seine Unterlage genau nachformt.

Das CO wird durch Ueberleiten von CO_2 über glühende Kohle gewonnen, das CO_2 aus den Feuergasen durch Absorption mittelst K_2CO_3-Lsg. fixirt und durch Kochen der gewonnenen Lsg. von $KHCO_3$ in Freiheit gesetzt. Um das Erz ganz zu erschöpfen, muss die Reduktion und Behandlung mit CO abwechselnd mehrere Male wiederholt werden (L. Mond, Ch. N. **72**, 283; P. **19**, 149). Bei einer später durchgeführten Anlage sind die Behälter, in welchen die Zersetzung des Nickelkohlenoxyds bei 200° erfolgt, theilweise mit Nickelkörnern gefüllt, welche durch eine Schnecke in steter Bewegung gehalten und, soweit sie infolge von Ni-Ansatz eine gewisse Grösse überschritten kaben, automatisch abgeführt werden (Mond, P. **19**, 766). Beschreibung der nach dem Mond'schen Prozesse arbeitenden Versuchsanlage in Smethwick bei Birmingham, welche bis 1898 80 t Nickel produzirt

hatte, und ihres Betriebes, Roberts-Austen (Ch. N. **78,** 260; Berg- u. Hüttenm. Z. **59,** 364). Nach Roberts-Austen ist das Verfahren von Mond mit anderen Methoden der Ni-Gewinnung konkurrenzfähig.

L. M. Bullier und La societé des carbures métalliques gewinnen Ni durch Schmelzen von $NiCl_2$ mit Calciumkarbid (D.R.P. 118177).

Das aus der eisenhaltigen Nickelsteinanode in Lsg. gehende Fe entfernt L. Münzing (P. **16,** 539), indem er die Lsg. in einer Reihe von Bädern an unlösl. Anoden entlang führt, wodurch die Ferrosalze oxydirt und ausgeschieden werden. Sodann erfolgt die Ausscheidung des Ni aus dem Fe-freien Elektrolyten durch Vorbeileiten an Kathoden. — Nach M. Kugel (D.R.P. 117054) wird elektrolytisch zähes, walzfähiges Ni erhalten, wenn die Ni-Salzlsg. gleichzeitig über 30° erw. und durch Zusatz von 2—20% einer starken durch den Strom nicht veränderlichen Mineralsäure ($HClO_4$, H_2CrO_4, H_2SO_4) oder deren Leichtmetall-, insbesondere Mg-Salze sauer gehalten wird.

Darstellung reiner Nickelverbindungen. Nach dem Verfahren von H. Rose (P. A. **71,** 545) — Sättigen der schwach sauren Lsg. mit Cl, Ausfällen des Co durch $Ba(OH)_2$, Fällen des Ni aus dem Filtr. — erhält man das $Ni(OH)_2$ immer mit Co verunreinigt, durch Digestion mit Chlorkalk nach Patera (J. pr. **67,** 21) und Fällen des Filtr. mit NaOH hingegen reines $Ni(OH)_2$. Das Verfahren Rose's (Unters. üb. ammoniak. Kobaltverbindungen **1871**), die Lsg. des Co-haltigen $NiCl_2$ mit starkem NH_3 zu fällen und die Ammoniakverbindungen bei Zutritt von Luft umzukryst., lässt reines Ni gewinnen, ebenso das von Delvaux (C. r. **92,** 793), welcher das Co durch NH_3 und $KMnO_4$ in durch KOH nicht fällbare Kobaltiammine überführt. Letzteres liefert gute Ausbeute, ist jedoch langwierig. Die Entfernung des Co durch α-Nitroso-β-Naphtol nach Ilinski und Knorre ist nur bei Anwendung von überschüssigem Fällungsmittel vollständig, daher unpraktisch (Sörensen, Z. anorg. Ch. **5,** 354).

Physikalische Eigenschaften. Ni ist bei einer oberhalb des S. liegenden T. so leichtflüssig, dass es in die Kanäle der Holzkohle eindringt und dort zu biegsamen Fäden erstarrt. Garnier (C. r. **124,** 1447) erklärt auf Grund dieser Beobachtung die Erhöhung der Festigkeit des Fe durch Zusatz von Ni durch das Eindringen des letzteren in alle intermolekularen Zwischenräume des Fe (?). — Spez. Wärme bei — 78,4 bis + 15° = 0,0975, bei — 182,4° bis — 78,4° = 0,0719 (W. A. Tilden, Proc. R. Soc. **66,** 244; vergl. S. 805). — Das von Svan elektrolytisch dargestellte Ni hatte bei 0° für den Centimeterwürfel den elektrischen Widerstand 6935 und zwischen 0° und 100° den mittleren Temperaturkoëffizienten 0,00618 (J. A. Fleming, Proc. R. Soc. **64,** 50). — Die physikalischen Eigenschaften von Reinnickel, Nickelbronze und Nickelstahl, Ch. Ed. Guillaume (Arch. sc. phys. Genève [5] **4,** 255, 305), von Co und Ni, Zusammenstellung, Edm. van Aubel (Arch. sc. phys. nat. Genève [4] **10,** 144).

Atomgewicht. Durch Lösen von gewogenem elektrolytisch abgeschiedenem Ni in HCl in der als Kathode benutzten Platinschale,

Abdampfen der Lsg. des $NiCl_2$, Trocknen bei 150^0 in derselben Schale und Bestimmung des Cl theils gewichts-, theils maassanalytisch fand Cl. Winkler (Z. anorg. Ch. **4,** 10) als Mittel von 12 Bestimmungen Ni = 59,6613, bezogen auf Ag = 107,66. — Die Bestimmung des AG. aus $NiCl_2$ erachtet Winkler selbst als nicht ganz einwandfrei, da sich keine Bürgschaft für die vollkommene Neutralität des Chlorids erlangen liess. In einer neuen Versuchsreihe (Z. anorg. Ch. **8,** 1) löst er elektrolytisch aus ammoniakalischer oder aus oxalsaurer Lsg. gefälltes Ni in gewogener Menge in Jodjodkaliumlsg. auf und bestimmt den noch vorhandenen J-Ueberschuss. So findet er im Mittel Ni = 58,7155 bezogen auf H = 1 und J = 126,53. Gegenüber privatim gemachten Einwendungen stellt er nachträglich (ibid. **8,** 291) fest, dass eine etwaige Occlusion von H durch das Ni von keinem Einfluss auf die Bestimmung gewesen sein könne, und dass sowohl das verwendete Metall, als auch das J bei der Art ihrer Darstellung rein gewesen sein müssen.

Durch Titration von vollkommen wasserfrei gewogenem reinstem $NiBr_2$ (siehe S. 914) mit Ag-Lsg. und Wägung des dabei entstandenen AgBr fanden Th. W. Richards und A. S. Cushman (Proc. Am. Ac. of Arts and Sc. **33,** Nr. 7; Ch. N. **76,** 284; Z. anorg. Ch. **16,** 167) in 14 Bestimmungen Ni zwischen 58,670 und 58,709 liegend, Mittel 58,690, bezogen auf O = 16, oder 58,25, bezogen auf O = 15,88. Nach späteren Versuchen (Proc. Am. Ac. **34,** 372; Z. anorg. Ch. **20,** 352), welche im $NiBr_2$ einen Gehalt von 0,1 % NaBr (aus dem Porzellanrohre stammend) ergaben, ist dieses AG. zu 58,705 bezw. 58,265 zu korrigiren. Bei der Bestimmung des AG. durch Bestimmung sowohl des Ni (Reduktion mittelst feuchten H) als auch des Br ergaben sich Werthe von 58,696 bis 58,719 und als Mittel von 8 Analysen 58,709 für O = 16. Hierbei wurden das NaBr im Ni-Schwamm und eine geringe Menge kolloidales Ni, welche beim Waschen des Ni an H_2O abgegeben wurden, berücksichtigt.

Chemisches Verhalten. Cl. Winkler (Z. anorg. Ch. **4,** 10) hält auf Grund seiner Versuche gegenüber Krüss (III, 495) die Einheitlichkeit des Ni für erwiesen.

Ni verhält sich bezüglich der Occlusion von H dem Co ähnlich (G. P. Baxter, Am. **22,** 251). — Ueber das Verhalten weinsäurehaltiger alkalischer Lsg. von Co- und Ni-Salzen gegen H_2S und über die Konstitution der Co- und Ni-Tartarate, O. F. Tower (J. Am. Ch. Soc. **22,** 501). — Nach Herbert Grosse-Bohle (P. **19,** 383) wird Ni aus seinen Lsgn. durch Zn ganz so wie das Co (S. 804) abgeschieden. — Ni wird aus einer Lsg. in NaOH und weinsaurem Alkali durch einen mässig starken galvanischen Strom nicht gefällt; Zusatz von KJ hindert auch die Ausscheidung geringer Mengen von Nickeloxyd (Vortmann, M. **14,** 536). — Aus ammoniakalischer, Weinsäure enthaltender Lsg. wird Ni durch den galvanischen Strom C-haltig ausgeschieden (H. H. Nicholson und S. Avery, J. Am. Ch. Soc. **18,** 654). — Die zweiwerthigen Ionen des Ni zeigen eine schwächere Tendenz als $\overset{III}{Fe}$, aber eine viel stärkere als $\overset{II}{Fe}$ zur Bildung komplexer Ionen mit organischen Verbindungen (Roszkowski, Z. anorg. Ch. **14,** 1).

Nachweis. Zum mikrochemischen Nachweise des Ni verwendet Schröder van der Kolk (Z. wiss. Mikrosk. **10,** 451; Ch. Z. Rep. **18,** 47) Anilin, welches mit Ni-Salzlsgn. charakteristische Kryst. bildet, auch wenn Co zugegen, mit nur 0,1 % Ni. — Nachweis von Ni neben Co in Form der Sulfide siehe S. 806. — L. Lafay (J. Ph. [5] **26,** 67) weist Ni neben Co nach, indem er letzteres durch eine konz. Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ und überschüssiges NH_3 fällt und das Filtr. mit 30 %iger Lsg. von K_2CO_3 versetzt. Hierbei fällt Ni als grünlicher Niederschlag. — H. Ditz (Journ. Am. Ch. Soc. **23,** 582) erkennt bis 0,0005 g Ni neben 0,08 g Co, indem er mit K_2CrO_4 fällt und Seignettesalz hinzufügt. Hierdurch wird nur das Kobaltchromat, nicht aber das Nickelchromat gelöst. — Nach Ph. E. Browning und J. B. Hartwell (Z. anorg. Ch. **25,** 323; Sil. [4] **10,** 316) lässt sich die Löslichkeit des Nickelferricyanids im Vereine mit der Unlöslichkeit des Kobaltferricyanids in NH_3 zur Trennung beider Metalle verwerthen. — Zum gleichen Zwecke löst Papasogli (L'Orosi **21,** 265) den S. 806 erwähnten grünlichen Niederschlag in NH_3 und setzt Natriumamylsulfokarbonat hinzu. Ni erzeugt eine blutrothe Färbung. — A. Coehn und E. Salomon (P. **21,** 769) trennen die beiden Metalle durch Alkalipersulfat, welches nur Co ausfällt. Nach F. Mawrow (Z. anorg. Ch. **25,** 196) verläuft jedoch die Ueberführung von Co-Salzen und von $Co(OH)_2$ in höhere Oxyde auf diesem Wege nicht quantitativ.

Physiologisches Verhalten. Nickelsalze sind heftig wirkende Pflanzengifte. Bereits 2,5 mg genügen, um die Entwickelung von Pflanzen zu hemmen, ja selbst um sie zum Absterben zu bringen (Haselhoff, Landw. Jahrb. **22,** 862). Verhalten im menschlichen Organismus siehe weiter unten bei „Verwendung“.

Verwendung. Nach E. Ludwig's (Oest. Ch. Z. **1,** 3) im eigenen Haushalte durch 2½ Jahre gemachten und durch Ni-Bestimmungen in den betreffenden Speisen kontrollirten Erfahrungen ist der Gebrauch von Ni-Gefässen in der Küche ganz unbedenklich. In Speisen, welche nicht sehr sauer sind, gehen nur minimale Mengen Ni ein, so in Thee, Eierspeise, Blumenkohl, Kohl, grüne Bohnen, Sprossen, gebratenes Rindfleisch, Hühnerfleisch, Fasanenfleisch, Mehlspeisen nichts oder bloss Spuren. Saure Gemüse nahmen allerdings, selbst wenn sie unmittelbar nach der Zubereitung aus den Ni-Gefässen entleert wurden, bis 12,0 mg in je 100 g auf. Da aber niemals Gesundheitsstörungen beobachtet wurden und der Harn der an den Versuchen betheiligten Personen niemals zweifellos die Gegenwart von Ni erkennen liess, ist es überhaupt fraglich, ob das in die Speisen eingegangene Ni resorbirt wird.

Nickel und Sauerstoff.

$Ni_3O \cdot 2H_2O$ siehe S. 921.

Das oktaëdrische $NiSO_4$ hinterlässt beim Glühen **NiO** in derselben Form mit dem hohen SG. 6,07 (M. Lachaud und Ch. Lepierre, Bl. [3] **7,** 600).

Je nachdem die Fällung des **Nickeloxyds** aus einer Lsg. von $NiSO_4$ durch Br und Na_2CO_3 rasch oder langsam vorgenommen wurde, machte

der Niederschlag aus KJ mehr J frei, als der Formel Ni_3O_5 entspricht, oder weniger; die Bildung von NiO_2 auf diesem Wege war nicht zu erweisen (E. D. Campbell und P. F. Trowbridge, J. Anal. and Appl. Ch. **7**, 301).

Durch Einwirkung von verd. H_2SO_4 auf **Nickelsuperoxyd** entsteht H_2O_2, allerdings nur in geringer Menge, weil das entstandene H_2O_2 durch den noch unzersetzten Antheil des Superoxydes zum allergrössten Theile wieder zerstört wird. Demnach gehört Nickelsuperoxyd zu den „echten Superoxyden" und gleichzeitig zu den „unechten", welche H_2O_2 zersetzen (S. Tanatar, B. **33**, 205).

Ni_2O_3 bildet beim Erh. mit basischen Oxyden im elektrischen Ofen **Dinickelite** $\overset{II}{M}Ni_2O_5$, welche weniger beständig sind als die analogen Kobaltite. Hierdurch wird die Annahme von Wicke (Z. **1865**, 86) und Bayley (Ch. N. **39**, 80) bezüglich Existenz des NiO_2 bestätigt.

Nickel und Chlor.

Kupfernickelchlorür $NiCl_2 . 2CuO . 6H_2O$ aus einer Lsg. von $NiCl_2$ durch $Cu_4O_3(OH)_2$ in der Kälte, hellgrün mikrokrystallinisch. In der Hitze bildet sich ein gleich zusammengesetztes gelatinöses Produkt (Mailhe, C. r. **133**, 226).

$NiCl_2 . 3CuO . 4H_2O$ aus einer Lsg. von $NiCl_2$ durch $Cu(OH)_2$ in der Kälte, amorph, grün (Mailhe l. c.).

„**Nickelchlorplatinit**" $PtCl_2(NiCl_2 . 6NH_3)$ aus $NiCl_2 . 6NH_3$ und K_2PtCl_4. Diagonal verzerrte vierseitige Blättchen, rosa, leicht violett nuancirt, im trockenen Zustande und als Pulver graugelb; verhält sich gegen NH_3 und gegen HCl wie das analog zusammengesetzte „**Kobaltchlorplatinit**" (Kurnakow, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. **29**, 706).

Nickel und Brom.

Nickelbromür $NiBr_2$ haben für ihre AG.-Bestimmung Th. W. Richards und A. S. Cushman (Proc. Am. Ac. of Arts and Sc. **33**, Nr. 7; Ch. N. **76**, 284) besonders rein theils aus dem reinsten Ni des Handels, theils aus Ni dargestellt, welches aus durch Dest. gereinigtem $Ni(CO)_4$ abgeschieden war. Zur weiteren Reinigung des Ni wurde die dazu gut geeignete Verbindung $NiBr_2 . 6NH_3$ häufig umkryst. Das reine in H sublimirte $NiBr_2$ hatte das SG. 4,64, war nicht sehr hygroskopisch und löste sich ziemlich langsam, jedoch vollständig in H_2O.

$NiBr_2 + 6H_2O$, bei $+ 28,5^0$ unter Zersetzung zu Trihydrat schmelzende Kryst. (J. N. Bolschakoff, Journ. russ. phys.-ch. Ges. **29**, 288).

$NiBr_2 + 9H_2O$ schmilzt unzersetzt bei $-2,5^0$ (Bolschakoff l. c.).

Kupfernickelbromür $NiBr_2 . 2CuO . 2H_2O$ aus einer Lsg. von $NiBr_2$ durch $Cu_4O_3(OH)_2$ oder CuO in der Hitze, krystallinisch (Mailhe, C. r. **133**, 226).

Nickel und Jod.

Nickeljodat existirt nach Meusser (B. **34**, 2432) wasserfrei, als Di- und Tetrahydrat, während Ditte (Bl. [6] 21, 145) ein Trihydrat beschreibt. — **$Ni(JO_3)_2$** entsteht am leichtesten durch Erh. von $Ni(NO_3)_2$, HJO_3 und 10 Thln. HNO_3 von 40% auf dem Wasserbade unter Umrühren mit einem Glasstabe. Mikrosk. Nadeln, im durchfallenden Lichte farblos, als Pulver gelb. Hydratisirt sich nicht auch bei monatelanger Berührung mit H_2O. Grössere Kryst. entstehen als Krusten durch Erh. von $Ni(NO_3)_2$ und Jodsäurelsg. im Rohre auf 120° (Meusser l. c.). — **$Ni(JO_3)_2 + 2H_2O$** tritt in drei Modifikationen auf: 1. labile Form; scheidet sich in sehr voluminösen blumenkohlartigen Massen bei 25° bis 30° aus einer Mischung von $Ni(NO_3)_2$- und HJO_3-Lsg. aus, geht jedoch nach einigen Tagen in grüne Krusten der 2. α-Form über, welche sich bei längerem Stehen oder in Berührung mit H_2O von 50° in 3. die β-Form umwandelt; diese entsteht auch direkt aus der ursprünglichen Mischlsg. bei 50—70°; kurze Prismen mit glänzenden Flächen; unterscheidet sich von dem α-Salz scharf durch die Löslichkeit (Meusser l. c.). — **$Ni(JO_3)_2 + 4H_2O$** kryst. aus der verd. Lsg. äquivalenter Mengen von $Ni(NO_3)_2$ und $NaJO_3$ bei 0—10°; grüne Prismen mit sechsseitigen Flächen und abgestumpften Ecken und Kanten. Verliert schon unter 100° ausser H_2O J und O (Meusser l. c.). Siehe dort auch die Löslichkeit.

Nickel und Fluor.

$FeFl_3 . NiFl_2 + 7H_2O$, kleine blassgrüne Kryst., ziemlich schwer lösl. in verd. HFl (Weinland und Köppen, siehe S. 763).

Nickel und Schwefel.

Nickelsulfid. Frisch gefälltes mit warmem H_2O gewaschenes NiS wird in feuchter dünner Schicht innerhalb 24—48 Stunden an der Luft hauptsächlich zu $NiSO_4 . 6NiO$, daneben zu $NiSO_4$ und S oxydirt, während in dicker Schicht während mehrerer Monate sich die Menge des $NiSO_4$ auf Kosten des $NiSO_4 . 6NiO$ vermehrt (Ph. de Clermont, C. r. **117**, 229). — Durch Schwefelammonium gefälltes bei Luftabschluss durch Dekantation gefälltes NiS ist in ½ nHCl unter Entwickelung von H_2S lösl. Nach längerem Stehen an der Luft ist die Bildung von H_2S nicht wahrzunehmen, aber die Lsg. in verd. HCl gibt die Reaktionen der H_2SO_4. Die stattgehabte Oxydation ist auch in der Farbe des NiS zu erkennen (W. Herz, Z. anorg. Ch. **28**, 342). — Erklärung der Bildung von NiS und CoS in alkalischer Lsg. und der Unlöslichkeit dieser Sulfide in verd. Säuren einerseits und der Nichtbildung dieser Sulfide in einer gleichstark sauren Lsg. durch H_2S andererseits vom Standpunkte der Ionentheorie, Morgan und Gotthelf (J. Am. Ch. Soc. **21**, 494; Ch. C. **1899**, II, 334). — Verhalten von Ni-Salzlsgn. bei Gegenwart von Weinsäure und überschüssigem Alkalikarbonat gegen H_2S siehe S. 812. — Verhalten des NiS bei der T. des elektrischen Ofens (Mourlot, C. r. **124**, 768).

Nickelsalzlsgn. geben mit Alkalipolysulfiden, welche in der Kälte mit S ges. sind, ein schwarzes Persulfid, welches dem Co_2S_7 analog zu sein scheint. Es ist jedoch unlösl. in mit S ges. Alkalipolysulfiden, lösl. in Alkalimonosulfiden (Chesneau, C. r. **123**, 1068).

Nickelsulfat $NiSO_4$, wasserfrei, oktaëdrisch, entsteht durch längeres Schmelzen von $NiSO_4$, $NiCO_3$ oder NiO mit $NH_4 . HSO_4$, in lanzettförmigen Kryst., etwas freie H_5SO_4 einschliessend, wenn man der Schmelze auch H_2SO_4 zugefügt hat (M. Lachaud und Ch. Lepierre, Bl. [3] **7**, 600).

Eine Lsg. von neutralem $NiSO_4$ löst merklich Schwefelblumen (Ph. de Clermont, C. r. **117**, 229).

$NiSO_4 + 7H_2O$. Die Beobachtung von v. Hauer, dass dieses Hydrat durch das Licht in das tetragonale Hexahydrat umgewandelt wird (III, 507), ist unrichtig. Das Salz verwittert im Lichte und im Dunkeln in gleicher Weise (D. Dobroserdow, B. **32**, 300).

Nickelammoniumsulfat ist in verd. Lsg. völlig zu den beiden einfachen Sulfaten, bezw. deren Ionen dissociirt, existirt hingegen in konz. Lsg. wahrscheinlich in Form komplexer Mol. oder komplexer Ionen. Bei der Elektrolyse konz. Lsgn. wandern komplexe Ni-haltige Ionen zur Anode. Bei der Elektrolyse der Lsgn. zwischen Ni-Elektroden tritt bei kleiner Stromdichte Abscheidung von kompaktem, bei grösserer Bildung von schwarzem pulverigem Ni ein, ersteres vielleicht infolge eines sekundären Vorganges, letzteres infolge primärer Entladung von Ni-Ionen, welche ihrerseits durch die grössere Verd. der Lsg. an der Kathode bei grösserer Stromdichte und durch den damit eintretenden Zerfall der gelösten Substanz zu einfachsten Ionen herbeigeführt wird. Neben Ni scheidet sich an der Kathode immer auch H ab; an der Anode findet nicht bloss Lsg. des Ni, sondern auch Entwickelung von O statt. Weiteres im Original (W. Pfanhauser, Z. Elektroch. **7**, 698).

$3NiSO_4 . (NH_4)_2SO_4$ durch kurzes Schmelzen von $NiSO_4$, $NiCO_3$ oder NiO mit der 6fachen Menge von NH_4HSO_4 (M. Lachaud und Ch. Lepierre, Bl. [3] **7**, 600).

Nickelsulfat-Hydroxylamin $NiSO_4 . 6NH_2OH$. Eine kalt ges. Lsg. von $NiSO_4$ wird mit wasserfreiem NH_2OH und mit wenigen Tropfen Alk. versetzt. Hierbei färbt sich die Lsg. erst grün, dann azurblau, schliesslich roth und scheidet sodann — wahrscheinlich trikline — Kryst. obiger Verbindung aus. Wird durch H_2O oder Alk. unter Abscheidung eines weissen Pulvers zersetzt. Vermuthlich dieselbe weisse Substanz entsteht, wenn man eine verd. Lsg. von $NiSO_4$ mit NH_2OH zusammenbringt. Beim Erh. der Verbindung erfolgt — anscheinend unter zunehmendem Verluste an NH_2OH — Farbenänderung im entgegengesetzten Sinne (R. Uhlenhuth, A. **307**, 332; **311**, 127).

Nickel und Selen.

Nickelselenid NiSe erhielt Fonzes-Diacon (C. r. **131**, 556) durch Erh. von Ni-Streifen in mit N verd. Se-Dampf auf Dunkelrothglut. Kubische Kryst., grau mit bläulichem Reflex. — **Ni_2Se_3** oder

Ni_3Se_4 entsteht durch Erh. von $NiCl_2$ in H_2Se auf Dunkelrothglut, **$NiSe_2$** ebenso bei 300°, graue zerbrechliche Masse. — Jede der vorhergegangenen Verbindungen liefert bei Weissglut in H **Ni_2Se** als goldgelbe Masse mit metallischem Bruch, welche bei weiterem Erh. in H mittelst Koks noch Se verliert. — **Nickeloxyselenid,** vermuthlich ein Gemenge von NiO und Nickelselenid, entsteht durch Reduktion von $NiSeO_4$ durch H unter Erglühen. Bei der T. des elektrischen Ofens wird jedoch $NiSeO_4$ zu Ni reduzirt. — Die beschriebenen Nickelselenide werden von HCl-Gas bei hoher T. und von siedender konz. wässeriger HCl nur langsam in $NiCl_2$, von HNO_3 in $NiSeO_3$ übergeführt, von Cl sehr leicht angegriffen, durch O bei höherer T. zu NiO und SeO_2 verbrannt.

Nickel und Stickstoff.

Nickelbleikaliumnitrit $Ni \cdot Pb \cdot K_2(NO_2)_6$ aus $Ni(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$ und KNO_2 durch Zusatz des Nitrits zur gemischten Lsg. der Nitrate, schweres braungelbes Pulver (K. Przibylla, Z. anorg. Ch. **15,** 419).

Ebenso dargestelltes **Nickelbleiammoniumnitrit** ist wahrscheinlich nicht einheitlich, ebenso **Nickelbaryum-**, **Nickelcalcium-** und **Nickelstrontium-Ammoniumnitrit** (Przibylla l. c. und Z. anorg. Ch. **18,** 449).

Nickelnitrat. Der Gang der Löslichkeitskurve zeigt die Existenz der Hydrate mit 9, 6 und $3\,H_2O$ an. Der Schmelzpunkt des Hexahydrats liegt bei 56,7°, des Trihydrats bei 95°. Der Schnittpunkt der Kurve des Trihydrats und Hexahydrats liegt bei 55°, der des Hexahydrats und des Enneahydrats bei — 16°. Letztere endigt im kryoskopischen Punkte — 27°.

Löslichkeit.

Hydrat	Temperatur	Prozente der Lsg. an $Ni(NO_3)_2$	Mol. H_2O auf 1 Mol. $Ni(NO_3)_2$
$Ni(NO_3)_2 + 9\,H_2O$	— 23	20,02	15,87
	— 21	39,48	15,56
	— 10,5	44,13	12,85
$Ni(NO_3)_2 + 6\,H_2O$	— 21	39,94	15,27
	— 12,5	41,59	14,26
	— 10	42,11	13,96
	— 6	43,00	13,46
	0	44,32	12,75
	+ 20	49,06	10,54
	+ 41	55,22	8,23
	+ 56,7	62,76	6,00 S.
$Ni(NO_3)_2 + 3\,H_2O$	+ 58	61,61	6,33
	+ 60	61,99	6,23
	+ 64	62,76	6,03
	+ 70	63,95	5,72
	+ 90	70,16	4,32
	+ 95	77,12	3,00 S.

Werthe der Gefrierpunktskurve.

Temperatur	— 15	— 18,5	— 23
Prozente der Lsg. an $Ni(NO_3)_2$	30,63	33,58	37,29
Mol. H_2O auf 1 Mol. $Ni(NO_3)_2$	23,00	20,00	17,07

$Ni(NO_3)_2$ zeigt somit in allen diesen Eigenschaften weitgehende Aehnlichkeit mit $Co(NO_3)_2$ (R. Funk, B. **32,** 103).

Aethylendiaminnickelsalze und **Propylendiaminnickelsalze.** A. Werner, W. Spruck, W. Megerle und J. Pastor (Z. anorg. Ch. **21,** 201), N. S. Kurnakow und N. J. Gwosdorew (Z. russ. phys.-ch. Ges. **31,** 688; Z. anorg. Ch. **22,** 384, 466); siehe auch Beilstein, Handb. d. org. Chemie, 3. Aufl., Ergänzungsbd. I, 626.

Nickel und Phosphor.

Nickelphosphid. $\mathbf{Ni_5P_2}$ entsteht durch Einwirkung von PCl_3 oder PJ_3 auf Ni bei Rothglut. Bei etwas höherer T. entsteht Ni_2P, weissgelbe glänzende Kryst. Mittels PFl_3 ist kein reines Produkt zu gewinnen. Beide Phosphide werden durch Cl und durch geschmolzene Alkalien angegriffen und verlieren bei starkem Erh. P (Granger, C. r. **123,** 176). — $\mathbf{Ni_2P_3}$. Darstellung wie bei der analogen Co-Verbindung. Grau krystallin., graphitglänzend, leicht zerbrechlich, nicht magnetisch. Wird von HCl, HNO_3, Königswasser nicht, von Cl erst bei hoher T. angegriffen, verändert sich nicht bei Rothglut und hinterlässt, in der Gasflamme erh., unter Verlust von P, einen geschmolzenen Rückstand. Sonst der analogen Co-Verbindung gleichend (Granger, C. r. **122,** 1484; Bl. [3] **15,** 1086). — $\mathbf{Ni_2P}$, erhalten durch Erh. von 100 Thln. Kupferphosphür mit 10 Thln. Nickelfeile im elektrischen Ofen durch einen Strom von 900 Amp. und 45 Volt, bildet hellgraue, glänzende Nadeln vom SG. 6,3 (G. Maronneau, C. r. **130,** 656).

Nickelsulfophosphid Ni_3PS_3 durch Erh. einer Mischung der drei Komponenten im berechneten Verhältnisse im Rohre. Kryst. (L. Ferrand, Bl. [7] **17,** 388).

Nickelsulfophosphat $Ni_3P_2S_8$ aus $NiCl_2$ und der doppelten theoretischen Menge von P_2S_5 durch Erh. während 1—2 Stunden im Sandbade, ½ Stunde mit Einbrenner über dem Drahtnetz, schliesslich mit der freien Flamme des Dreibrenners, braunschwarze, halb metallisch glänzende Krystallschuppen, welche sich wie Speckstein anfühlen (E. Glatzel, Z. anorg. Ch. **4,** 186).

Nickel und Arsen.

Nickelarsenid Ni_3As_2, dem von Wöhler (III, 513) unrein erhaltenen Produkte gleichend, gewannen A. Granger und G. Didier (C. r. **130,** 914; Bl. [3] **23,** 506) durch Erh. von aus Oxalat durch H dargestelltem Ni im $AsCl_3$-Dampfstrome auf 600°. Wird durch stärkeres Erh. zersetzt, durch HNO_3 und durch Königswasser gelöst, durch Cl und durch schmelzendes Alkali leicht angegriffen.

Ein Nickelarsenid der Zusammensetzung $\overset{II}{M}As_3$, worin $\overset{II}{M}$ zu $^4/_7$ Ni, $^2/_7$ Co und $^1/_7$ Fe ist, wurde in einer Silbermine in der Nähe von Silver City in Neumexiko gefunden (Moses, Waller, Hinman und Matthew, Z. Kryst. **23,** 505).

Nickelarseniat $Ni_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$ erhielt O. Ducru (C. r. **131,** 702) in feinen grünen Nadeln durch Fällung von $NiCl_2$ mit $(NH_4)_3AsO_4$. Die Zusammensetzung ist dieselbe wie die des Annabergits.

Ammoniakalische Nickelarseniate werden durch Zusatz von H_3AsO_4 oder eines lösl. Arseniates zu ammoniakalischen Lsgn. von Ni-Salzen und Erh. im Rohre erhalten. Sie sind den entsprechenden Verbindungen des Co analog zusammengesetzte hellgrüne Niederschläge, welche beim Erh. dunkler und krystallinisch werden. — $\mathbf{Ni_3(AsO_4)_2 . NH_3 + 7H_2O}$ entsteht bei Gegenwart von 7 ccm 20%igen NH_3 pro 1 L. Flüss. aus den berechneten Mengen von $NiCl_2$ und $(NH_4)_3AsO_4$; $\mathbf{Ni_3(AsO_4)_2 . 2NH_3 + 6H_2O}$, wenn die Ni-Lsg. 35 ccm, $\mathbf{Ni_3(AsO_4)_2 . 3NH_3 + 5H_2O}$, wenn sie 125 ccm derselben NH_3-Lsg. enthält. Bei noch grösserer Konz. des NH_3 entsteht bloss $NiCl_2 . 6NH_3$ (O. Ducru, A. ch. [7] **22,** 160; C. r. **131,** 702).

Nickel und Kohlenstoff.

Nickeltetrakarbonyl. Nickelkohlenoxyd enthaltendes CO entsteht, wenn man zu unter Ligroin befindlichem trockenem $NiCl_2$ oder $NiBr_2$ bei Gegenwart von Na in Schrotform Oxalsäureäthylester tropfen lässt: $C_2O_4(C_2H_5)_2 = CO + CO_3(C_2H_5)_2$ u. s. w. (Hg. Frey, B. **28,** 2512). — Bemerkungen über Wegführung von Ni und Fe durch CO bei Hochöfen, Siemensmartinöfen und beim Schmelzen von Ni mit Stahl und Gusseisen, J. Garnier (C. r. **113,** 89).

Molekularrefraktion des $Ni(CO)_4$ für H_α 57,7°, Molekulardispersion zwischen H_γ und H_α 5,93. Unter Zugrundelegung der sich aus organischen Verbindungen ergebenden Molekularrefraktion des CO, 8,4, würde sich für Ni im $Ni(CO)_4$ ein höherer Werth der Atomdispersion ergeben als aus seinen Salzen; dies rechtfertigt die Annahme einer besonderen Bindungsweise des CO und verleiht der von Mond aufgestellten Formel

$$\begin{array}{ccc} & \mathrm{Ni} & \\ \mathrm{O{=}C} & & \mathrm{C{=}O} \\ | & & | \\ \mathrm{C} & \text{———} & \mathrm{C} \\ \| & & \| \\ \mathrm{O} & & \mathrm{O} \end{array}$$

eine gewisse Wahrscheinlichkeit. In dieser müsste dem CO die Molekularrefraktion 11,3 und die Molekulardispersion 1,3 zukommen (Gladstone, Soc. **1893,** 10. Febr.; Ch. N. **67,** 94; vergl. S. 786; siehe auch H. E. Armstrong, Soc. **1893,** 2. März; Ch. N. **67,** 153; A. J. Fereira de Silva, Bl. [3] **15,** 835).

Leitet die Elektrizität sehr schlecht und ist für Strahlen von über 3,820 Wellenlänge undurchlässig. — Magnetisches Rotationsvermögen 38,21. — Diamagnetische Konstante — 3,131 $\times 10^{16}$.

Besitzt einen äusserst charakteristischen Geruch und wird durch Luft zu Nickelkarbonaten oxydirt, deren Zusammensetzung je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft wechselt. HNO_3 färbt die alkoholische Lsg. charakteristisch blau (L. Mond, J. Ph. Chim. [5] **27**, 575). — V. Lenher und A. H. Loos (J. Am. Ch. Soc. **22**, 114) haben in Lsgn. des $Ni(CO)_4$ in Chloroform, Aceton, Benzol, Toluol, Methyl- und Aethylalkohol bei längerem Stehen das Auftreten grüner gelatinöser Ausscheidungen beobachtet. Die aus Toluol erhaltenen waren nach $Ni(CO)_4 . 2Ni(OH)_2 . 4H_2O$ zusammengesetzt und wurden als Gemenge von $Ni(CO)_4$ und $Ni(OH)_2$ aufgefasst.

Nickelkarbonat gibt mit Br und einer Lsg. von Natriumacetat eine einer Lsg. von $K_2Cr_2O_7$ ähnlich gefärbte Flüss., welche beim Kochen apfelgrün wird, während sich ein Theil des Ni als violetter Niederschlag ausscheidet (Nagendra Ch. Nâg, Z. anorg. Ch. **13**, 16).

Nickelthiokarbonatammoniak $CS_3Ni(NH_3)_3$ entsteht durch Einleiten von NO in ein wässeriges Gemisch von NH_3, CS_2 und $Ni(OH)_2$ in Form rubinrother Kryst. Weniger beständig als die unter gleichen Umständen auftretenden Co-Verbindungen (S. 880—881; K. A. Hofmann und O. F. Wiede, Z. anorg. Ch. **11**, 379).

Nickelcyanür und dessen Doppelsalz Ni (fest) + C_2N_2 (gasf.) + n aq. (flüss.) = NiC_2N_2 + 50,5 Cal. Die Bildungswärme der Doppelcyanide $\overset{II}{M}Ni(CN)_4$, worin $\overset{II}{M} = K_2$, Na_2, Ba, Sr, ist konstant und beträgt 12,3 bis 12,6 Cal. Nach ihrer Bildungswärme erscheinen diese Verbindungen als Salze einer Nickelcyanwasserstoffsäure; von den Salzen der Eisen- und Kobaltcyanwasserstoffsäuren unterscheiden sie sich nicht durch ihre Konstitution, sondern nur durch ihre geringere Beständigkeit (R. Varet, C. r. **122**, 1123).

Die von Papasogli beobachtete Rothfärbung einer Lsg. von Kaliumnickelcyanid durch Zn wird auch durch andere Reduktionsmittel, wie mit Cu oder Ag überzogenes Zn, $SnCl_2$, Natriumamalgam und die Hg-Kathode hervorgerufen. Die durch Natriumamalgam in einer H-Atmosphäre reduzirte Lsg. ist tiefroth, reduzirt $AgNO_3$ zu Ag, $AuCl_3$ zu Au, scheidet aus $HgCl_2$ einen grauen, aus Pb- und Bi-Acetat einen schwarzen, aus As_2O_3 einen braunen Niederschlag aus und absorbirt für je 58,7 g Ni 7500 ccm freien, 6000—7000 ccm an Ag gebunden gewesenen O. Bei dieser, sowie bei der durch $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, H_2O_2 bewirkten Oxydation verschwindet die rothe Färbung. Aus der rothen Flüss. wird durch HCl eine sehr unbeständige orangegelbe Substanz gefällt, welche sich in Alkalien mit rother Farbe löst, an der Luft schmutzigblau und beim Trocknen selbst in H zu einem Gemenge von NiO und $Ni(CN)_2$ umgewandelt wird. Die Absorption von O verläuft quantitativ so, als ob $Ni(CN)_2$ zu NiX_3 oxydirt würde (Th. Moore, Ch. N. **68**, 205).

Wird die rothe Lsg. bei Ausschluss von O mit NH_4Cl gekocht, so entweicht NH_4CN und entsteht eine schwarze magnetische Fällung, welche sich an der Luft anscheinend nicht verändert, von HCl, H_2SO_4

und KCN-Lsg. unter Entwickelung von H gelöst wird und nach $Ni_3O \cdot 2H_2O$ zusammengesetzt ist. Dieses Oxyd liefert mit $AgNO_3$ die der Gleichung $Ni_3O + 4AgNO_3 = 2Ni(NO_3)_2 + NiO + 4Ag$ entsprechende Menge Ag. Von CO wird es nicht angegriffen, enthält somit kein metallisches Ni (Th. Moore, Ch. N. **71**, 81).

Nickelcyanürammoniak $2Ni(CN)_2NH_3 + H_2O$ scheidet sich beim Stehen der blauen Lsg. von $Ni(CN)_2$ in konz. wässerigem NH_3 in Form violettblauer flacher Nadeln aus, welche an der Luft und auch unter der Mutterlauge in kleine Nädelchen zerfallen. Hinterlässt bei 250° $Ni(CN)_2$, wird von H_2O und verd. Säuren kaum verändert, von konz. H_2SO_4 in $NiSO_4$ umgewandelt, von kochenden Alkalilsgn. unter Bildung von NH_3 zersetzt, von Lsgn. des Ammoniumkarbonats, -oxalats, -sulfids und -cyanids gelöst. In der Farbe gleicht das Salz den Verbindungen des $NiBr_2$, NiJ_2, $Ni(SCN)_2$ mit NH_3, der Zusammensetzung nach gehört es jedoch einem anderen Typus an (A. Bernoulli und E. Grether, Ch. Z. **25**, 436).

Nickeldoppelrhodanide. $\mathbf{4KSCN \cdot Ni(SCN)_2 + 4H_2O}$, grüne, in Alk. wlösl. Kryst. Enthält gleich dem Na-Doppelsalz kein komplexes Anion (A. Rosenheim und R. Cohn, B. **33**, 1113). — $\mathbf{2NaSCN \cdot Ni(SCN)_2 + 8H_2O}$, dem K-Salze ähnlich (Rosenheim und R. Cohn l. c.).

Lichtempfindlichkeit von Nickelrhodanid, -acetat und Kaliumnickeloxalat bei Gegenwart von Milch- oder Zitronensäure, Sensibilisirung von Quecksilbernitrat durch dasselbe Ni-Salz, Liesegang (Phot. Arch. **35**, 83).

Nickel und Silicium.

Nickelsilicid Ni_2Si. SG. 7,2. Darstellung und Eigenschaften wie bei dem Co_2Si (Vigouroux, C. r. **121**, 686).

Nickel und Baryum.

Baryumdinickelit $BaNi_2O_5$ entsteht bei 10 Minuten langem Erh. von 85 g Ni_2O_3 und 135 g BaO oder 200 g $BaCO_3$ mittelst eines Stromes von 60 Volt und 300 Amp. Das durch Waschen mit kaltem H_2O und mit Alk. gereinigte Produkt ist ein schwach grünlich-braunes Pulver mikr., metallglänzender Kryställchen. $SG._{20} = 4,8$, Härte > 4. Wird durch kaltes H_2O langsam, durch heisses rasch zersetzt. Verhält sich sonst den Kobaltiten ähnlich (Dufau, C. r. **123**, 495; A. ch. [7] **12**, 257).

Nickel und Bor.

Nickelborid wurde von Moissan (C. r. **122**, 424) analog dem Eisenborid bei 1200° erhalten. SG. 7,39, magnetisch, ritzt Quarz, an feuchter Luft leicht veränderlich, dem Eisenborid sehr ähnlich.

Nickelborat, $Ni_3(BO_3)_2$, erhielt L'Ouvrard (C. r. **130**, 335), indem er ein äquimolekulares Gemenge von B_2O_3 und $KHFl_2$ mit 1 MG. NiO anfangs mässig, später zum Schmelzen erh., bis die Entwickelung von

BFl_3 aufhörte, sodann die abgekühlte Masse mit H_2O auszog. Hellgrüne Prismen, unlösl. in H_2O, lösl. in Säuren. Wird von H_2O nicht zersetzt.

Nickellegirungen.

Ni—Cu—Pb—Zn—Sn. Legirung mit 50% Cu, 6% Ni, 10% Pb, 32% Zn, 2% Sn, L. Dienelt (P. **11,** 1008).

$NiAl_3$ durch Schmelzen von 1 Thl. Ni und 6 Thln. Al und Behandeln des Regulus mit HCl von 2%, glänzende, federförmig verwachsene Krystallaggregate, SG. 3,681, nickelfarbig, lösl. in stärkerer HCl (O. Brunck, B. **34,** 2733).

Ni—Sn mit 0,3—0,5% Ni, Reisz, Berkovits und Bichler (P. **10,** 800).

Nickeleisen. Wood (Z. angew. Ch. **1893,** 13) gewinnt Ni-Fe-Legirungen durch Einwirkung von flüss. Roheisen auf aus Ni-Oxyden oder leicht reduzirbaren Ni-Erzen, Kohle und Theer oder Wasserglas bestehende Briquetts. — Aus gemischten Lsgn. der Sulfate des Ni und $\overset{II}{Fe}$ wird beim Zersetzungspunkte des Ni elektrolytisch nur Ni abgeschieden, bei steigender Stromspannung wird aber neben Ni auch Fe niedergeschlagen, ehe noch die Zersetzungsspannung des Fe erreicht ist. Hierbei macht sich trotz vorgenommener Aenderung in der Zusammensetzung der Lsg. eine gewisse Konstanz in der Zusammensetzung des Metallniederschlages bemerkbar, welche auf Abscheidung einer Verbindung Fe_3Ni hindeutet (F. W. Küster, Z. Elektroch. **7,** 257, 688; siehe auch S. 749).

Fe-Ni-Legirungen werden beim Schmieden leicht schieferig. Bis zu 50% Ni lassen sie sich nach ihrer Mikrostruktur in drei Gruppen unterscheiden: 1. Legirungen mit bis 8% Ni, ähnlich aber kleiner kryst. wie Ni-freies Fe, von faserigem Bruche; 2. mit geradlinig faserigen nach drei Hauptrichtungen orientirten Bündeln auf dem Bruche mit bis 25% Ni, dem gehärteten C-haltigen Fe ähnlich; 3. mit rein krystallin. Struktur, nicht magnetisch mit bis 25% Ni und magnetisch bis 50% Ni (Osmond, C. r. **126,** 1352).

Die Umwandlungspunkte von Fe-Ni-Legirungen nach der Erkaltungsmethode, sowie die magnetischen und mechanischen Eigenschaften derselben während des Erkaltens, Osmond (C. r. **118,** 532; **128,** 304). — L. Dumas (C. r. **130,** 1311) erschliesst aus den von ihm genauer verfolgten Aenderungen der magnetischen Eigenschaften von Eisen-Nickel-Legirungen allotrope theils umkehrbare, theils nicht umkehrbare Umwandlungen der Komponenten. Erstere, bei relativ geringer T.-Erhöhung eintretend und beim Sinken der T. wieder zurückgehend, betreffen wahrscheinlich das Ni, letztere treten in der einen Richtung bei verhältnissmässig starker Erw., in der andern Richtung bei verhältnissmässig starker Abkühlung ein (T.-Differenz für Legirungen mit 28% Ni etwa 470°). Die umkehrbaren Umwandlungen treten bei C-armen Legirungen bis zu 26%, bei C-reichen bis zu 21,9% Ni herab ein. Wachsender Fe-Gehalt erniedrigt die T. der umkehrbaren, zunehmender Ni-Gehalt die der nicht umkehrbaren Umwandlungen. Falls keine Um-

wandlung durch Abkühlung unter 0° stattgefunden hat, rührt der Magnetismus von Legirungen mit weniger als 25 % Ni bei gew. T. ausschliesslich vom Fe, der Magnetismus von solchen mit mehr als 26 % Ni ausschliesslich vom Ni her. Legirungen mit 25—26 % Ni sind bei gew. T. fast unmagnetisch infolge gleichzeitiger Erniedrigung beider Umwandlungspunkte. — Besprechung der Beobachtungen von Hopkinson, E. Cohen und Leick bezüglich der Magnetisirbarkeit des künstlichen und natürlichen Nickeleisens, O. Vogel (Z. Elektrotechn. u. Elektroch. **2**, 396).

Nach Simmersbach (B. u. H. Z. **57**, 113) ist Nickelstahl nicht bloss wegen seiner grossen Härte, Elastizitätsgrenze, Dehnbarkeit und Zerreissfestigkeit als Bau- und Konstruktionsmaterial, sowie für Panzerplatten in hohem Grade geeignet, sondern durch seine geringere Veränderlichkeit gegenüber dem Salzwasser und dem Wasserdampfe auch zur Herstellung von Dampfkesseln. Das beste Material wird durch Zusatz von 3 % Ni zu Fe mit 0,3—0,4 % C erhalten. Dem Nickelstahl macht der Magnesiumstahl starke Konkurrenz. Vergl. Schrey (D. **299**, 120) und S. Kern (Ch. N. **67**, 313).

Zeisel.

Chrom.

i. AG. 52,1; d. AG. 51,7.

Darstellung. Cr mit 8,6—11 % C wird aus Cr_2O_3 und Kohle im elektr. Ofen durch einen Strom von 350 Amp. und 50 Volt erhalten. Reines Cr daraus durch Umschmelzen in einem Kalktiegel, der mit CaO und Cr_2O_3 ausgefüttert ist (Moissan, C. r. **116,** 349; **119,** 185 und Moissan, Der elektr. Ofen, 1897). — Aus Cr_2O_3 und Al (Goldschmidt, A. **301,** 19; D.R.P. 112586). Man verwendet mehrere Kilogramme der im stöchiometrischen Verhältniss gemischten Bestandtheile. Die Reaktion wird in einem mit Magnesia ausgefütterten Tiegel vorgenommen und durch eine Zündkirsche, die im Inneren der Masse angebracht wird, eingeleitet. Das Al wird in Form von „Aluminiumbronze“, bezw. „Aluminiumgries“ verwendet. Die entstehende Schlacke ist geschmolzener Korund. — Durch Elektrolyse konz. Lsgn. von Chromchlorid und -sulfat bei nicht über 50° und einer Stromdichte von 9 Amp./qdm. Die Ausbeute kann bis auf 89,5 % gebracht werden. Das Metall erfolgt schalig oder traubig; es ist hart, spröde, hellgrau, metallglänzend (B. Neumann, Z. Elektroch. **7,** 656; vergl. auch Férée, Bl. [3] **25,** 617).

Eigenschaften. SG. 6,92 bei 20° (Moissan). S. höher als der des Pt. Härte 6. Cr mit 1,5 bis 3 % C kann nur mit Diamant bearbeitet werden. Verbrennt im Knallgasgebläse unter Funkensprühen, wird bei 700° durch S angegriffen, bei 1200° durch H_2S in Sulfid verwandelt, reduzirt bei 1200° CO unter Karburirung (Moissan). Geschmolzenes $KClO_3$ oxydirt unter Feuererscheinung. Kommt in zwei Zuständen vor; im aktiven steht es in der Spannungsreihe hinter dem Zn (Cr ist um 0,27 Volt edler als Zn) und löst sich als Anode in HCl zu $CrCl_2$, im inaktiven steht es beim Pt und löst sich anodisch zu CrO_3. Die E.K. des aktiven Cr in HCl gegen Pt in Chromsäure ist 1,8 Volt, die des inaktiven 0,3 Volt (Hittorf, Z. Elektroch. **6,** 6; O. **30,** 481). Inaktives Cr wird durch Erh. in Säuren aktiv, ebenso durch Berührung mit Zn unter Salzsäure. Die Geschwindigkeit der Auflösung des Chroms in Säuren ist einem periodischen Wechsel unterworfen (Ostwald, O. **35,** 33, 204). Auf die Ausbildung und Erhaltung dieses periodischen Wechsels ist die Gegenwart minimaler Mengen von Stärke und Dextrin von beförderndem Einfluss.

Sehr reines Cr zeigt keine Schwingungen bei der Auflösung in Säuren. Schwingendes Cr ist in der aktiven Phase unedler, in der passiven edler als nichtschwingendes Cr (Brauer, O. **38,** 441).

Chrom und Sauerstoff.

Chromoxydul CrO. Schwarzes Pulver, entsteht durch Oxydation von Chromamalgam an der Luft. Ist durch Schlämmen von Hg zu trennen. Geht durch Reiben oder Erw. in grünes Oxyd über (Férée, Bl. [3] **25,** 619).

Chromoxydhydrat $Cr_2O_3 . H_2O$. Schwarzbraunes Pulver, entsteht durch Elektrolyse einer Lsg. von Chromchlorid an einer Pt-Kathode. Wurde von Bunsen für Oxydul gehalten. Verliert beim Erh. auf 400° sein Wasser (Férée, Bl. [3] **25,** 620).

Chromihydroxyde. In der alkalischen Lsg. des normalen Chromihydroxydes geht eine mit der Zeit fortschreitende Reaktion vor sich, welche sich dadurch anzeigt, dass aus verschieden alten Lsgn. beim Neutralisiren verschiedene Hydroxyde ausgefällt werden. Die Neutralisationswärme (mit HCl) der ausgefällten Hydroxyde geht von 41,4 Cal. (aus frischer Lsg.) auf 1 Cal. (aus 60 Tage alter Lsg.) zurück (Recoura, C. r. **120,** 1335).

$\mathbf{2 Cr_3O_4 . 3 H_2O}$. Rothbraunes Pulver, aus Chromokarbonat mit siedendem Wasser unter Luftabschluss (Baugé, C. r. **127,** 551).

Chromsäure. Elektrolytische Regeneration: Die bei der Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon u. s. w. entstehenden Lsgn. von $Cr_2(SO_4)_3$ werden unter Anwendung säurefester Diaphragmen (von Villeroy & Boch, Mettlach) mit einer Anode von PbO_2 bei einer Spannung von 2,7—4 Volt elektrolysirt. Stromausbeute 70 bis 90%. Die erhaltene Anodenflüssigkeit kommt zur Oxydation des Anthracens direkt zur Verwendung und von da wieder an die Kathode, während die frühere Kathodenflüssigkeit an die Anode gebracht wird, so dass das Chrom einen kontinuirlichen Kreislauf durchmacht (Le Blanc, Z. Elektroch. **7,** 290).

Ueberchromsäure. Lösungsmittel sind: Amylalkohol, Essigäther, Essigsäureamylester, Valeriansäureäthylester etc. (Grosvenor, Am. Soc. **17,** 41).

$\mathbf{CrO_4 . 3 NH_3}$. Braune Kryst. durch Einwirkung von 10%igem NH_3 auf die ätherische Lsg. der Ueberchromsäure (Wiede, B. **30,** 2178). Verpufft schon bei niedriger T. unter Feuererscheinung.

$\mathbf{NH_4CrO_5 . H_2O_2}$. Aus ätherischer Ueberchromsäurelsg. und ätherischer NH_3-Lsg. bei — 5° bis — 10°, violettschwarzes Krystallpulver. Verwandelt sich spontan in Ammoniumdichromat. Löst sich in Eiswasser mit violettbrauner Farbe. Die Lsg. entwickelt O. Durch doppelte Umsetzung mit Metallsalzlsgn. (Ba, Pb, Ag) erhält man violettbraune Niederschläge der entsprechenden überchromsauren Salze.

$\mathbf{KCrO_5 . H_2O_2}$. Aus ätherischer Ueberchromsäurelsg. und absol. alkohol. Kalilsg. bei — 5° bis — 10° violettes Krystallpulver (Wiede, B. **31,** 516). Sehr explosiv.

Chromate. Darstellung durch Elektrolyse von Chromisalzen in saurer Lsg. unter Verwendung einer Bleianode oder durch Elektrolyse von $Cr(OH)_3$ in ges. Alkalichloridlsg. (Regelsberger, Z. angew. Ch. **1899,** 1123).

Chrom und Chlor.

Hydrate des Chromchlorides: 1. Blaues Hydrat mit $6H_2O$, Hexaquochromchlorid $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$, scheidet sich aus grüner Chromchloridlsg. durch Einstellen in eine Kältemischung und Durchleiten von HCl ab. Löst sich in Wasser mit violetter Farbe; in der Lsg. ist alles Chlor als Ion enthalten.

2. Grünes Hydrat mit $6H_2O$, $\left[Cr{(Cl\,.\,H_2O)_2 \atop (OH_2)_4}\right]Cl$ (Darstellung siehe Dammer, Lehrb. **3,** 539). Eine frische Lsg. des Hydrates bei 0^0 enthält nur zwei Ionen und kann daraus nur $^1/_3$ des Chlors mit Silberlsg. gefällt werden. Die Lsg. verändert sich rasch und nimmt die Beschaffenheit jener des vorigen Hydrates an.

3. Tetrahydrat $\left[Cr{Cl_2 \atop (OH)_4}\right]Cl$, aus dem vorigen Hydrat durch Entwässern mit Trockenmitteln. Seine Lsg. stimmt mit derjenigen des vorigen Hydrates (sub 2) überein.

Die grünen Chromchloridlsgn. geben folgende Reaktionen: a) mit Tetranitrodiamminkobaltammonium versetzt, scheiden sich goldglänzende Kryst. ab der Verbindung: $\left[Cr{Cl_2 \atop (OH_2)_4}\right]\left[Co{(NO_2)_4 \atop (NH_3)_2}\right] + 2H_2O$; b) mit CsCl versetzt, scheiden sich in einer Kältemischung grüne Krystalle ab der Zusammensetzung $\left[Cr{(Cl\,.\,Cs\,.\,Cl)_2 \atop (OH_2)_4}\right]Cl$; c) mit RbCl versetzt, erfolgen beim Eindampfen unter Einleiten von HCl violettrothe Krystalle von $\left[Cr{Cl_5 \atop OH_2}\right]Rb_2$ (Werner und Gubser, B. **34,** 1579).

Trichlorotriaquochrom $\left[Cr{Cl_3 \atop (OH_2)_3}\right]$ existirt wahrscheinlich vorübergehend in der Lsg. des gelbbraunen Doppelsalzes $CrCl_3\,.\,2ClHPy\,.\,3H_2O$ (Py = Pyridin). Es hydratisirt sich alsbald zu $[Cr(OH_2)_6]Cl_3$ (Pfeiffer, B. **34,** 2559).

$(CrCl_2)_3\,.\,NO$. Chromochloridlsg. (unter Petroleum) absorbirt NO; es entsteht eine dunkelrothe Flüss., in der Hitze grünlichblau; gibt das NO in der Hitze nicht ab. Mit siedender Fehling'scher Lsg. entsteht HH_3, bezw. NH_2OH (Chesneau, C. r. **129,** 100).

$Cr_2O_5Cl_2$. Fester hellrother Stoff; entsteht aus CrO_2Cl_2 und CrO_3 bei 180^0 im zugeschmolzenen Rohre (Herfeldt, J. pr. **50,** 93).

Chrom und Fluor.

Chromfluorür $CrFl_2$. Kryst. grüne Masse, unterhalb 1300^0 nicht flüchtig. SG. 4,11. Aus Chrom und HF bei Rothglut.

Chromfluorid $CrFl_3$. Bildung aus $CrCl_3$ und HFl. Sublimirt bei 1200° in feinen Nadeln. SG. 3,78.

$(CrFl_3)_2 \cdot 7H_2O$. Hellgrüne Prismen, aus wässeriger Chromfluoridlsg. durch Alk. (Poulenc, C. r. **116,** 253).

Chrom und Schwefel.

Chromsulfür CrS. Erh. von metall. Chrom im H_2S-Strom. Schmelzbar im elektrischen Ofen. SG. 4,08; ritzt Quarz (Mourlot, C. r. **121,** 943).

Sulfochromige Säure $H_2Cr_2S_4$. Blaugraue Blättchen. Durch Behandeln von $Na_2Cr_2S_4$ mit HCl unter Luftabschluss. An der Luft entsteht daraus Cr_2S_3.

Natriumsulfochromit $Na_2Cr_2S_4$. Dunkelrothe Nadeln. Man erh. 1 Thl. Kaliumchromat, 25 Thle. Soda und 24 Thle. Schwefel im bedeckten Tiegel 20 Min. lang auf helle Rothglut. — Das Salz gibt, in Wasser suspendirt, mit Metallsalzlsgn. Umsetzungen zu resp. $Ag_2Cr_2S_4$, $CuCr_2S_4$, $PbCr_2S_4$ u. s. w.

Sulfodichromige Säure $H_2Cr_4S_7$ und **Kaliumsulfodichromit** $K_2Cr_4S_7$, blaugraue Krystallblätter. Darstellung analog wie oben (R. Schneider, J. pr. [2] **56,** 401).

$CrSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, blaue Kryst., unlösl. Alk. Aus Lsgn. von Chromosulfat und Ammonsulfat (Laurent, C. r. **131,** 111).

„Modifizirtes" Chromisulfat. In der durch Kochen der violetten Chromisulfatlsg. erhaltenen grünen Lsg. existirt (nach Leitfähigkeitsmessungen) neben H_2SO_4 das Salz $[Cr_4O(SO_4)_4]SO_4$. Der Vorgang beim Erh. ist demnach:

$$2Cr_2(SO_4)_3 + H_2O = H_2SO_4 + [Cr_4O(SO_4)_4]SO_4$$

(Whitney, O. **20,** 44).

Chromschwefelsäuren. Wenn man H_2SO_4 (bezw. Sulfate) zur Lsg. von grünem Chromisulfat hinzufügt, so entstehen komplexe Chromschwefelsäuren, bezw. deren Salze (Recoura, A. ch. [4] **7,** 494; Bl. [3] **15,** 315). Die Lsg. des grünen Chromisulfates wird erhalten durch Trocknen des violetten Salzes, bis es nur noch 6 bis 8 Mol. H_2O enthält, und Lösen in Wasser. Die Säuren werden erhalten durch Eindampfen der Lsgn. und Erh. des Rückstandes auf 110° bis 120°. Ihre frisch bereiteten Lsgn. geben mit $BaCl_2$ und Na_2HPO_4 keinen Niederschlag. Ihre Neutralisationswärmen mit NaOH übertreffen diejenige der H_2SO_4. Ueber ihre Gefrierpunktserniedrigung etc. vergl. Whitney l. c. — Die Säuren Recoura's heissen:

Chrommonosulfosäure $(SO_4)_4Cr_2H_2$,
Chromdisulfosäure $(SO_4)_5Cr_2H_4$,
Chromtrisulfosäure $(SO_4)_6Cr_2H_6$.

Diese Säuren sind grün; diejenigen mit mehr H_2SO_4 (Tetra-, Pentasulfosäure) sind dagegen bräunlichgelb und geben opalisirende, absinthartige Lsgn. Nach Whitney können auch die Mono-, Di-, Trisäuren durch andauerndes Erh. (auf 120°) in bräunlichgelbe Substanzen ver-

wandelt werden und verhalten sich die Lsgn. derselben sämmtlich so, als ob in ihnen neben freier H_2SO_4 ein Kolloid von der Zusammensetzung: $Cr_2(SO_4)_3 . H_2SO_4$ enthalten wäre. Dasselbe wird durch Zusatz irgend eines Metallsalzes ausgefällt, wobei ein Nied. von der Zusammensetzung $Cr_2(SO_4)_3 . MSO_4$ entsteht (M = zweiwerthiges Metall).

Chromsulfomono(di, tri)chromsäure $Cr_2(SO_4)_3 . xCrO_4H_2$ (x = 1, 2, 3). Aus dem grünen Chromisulfat und Chromsäure (Recoura, Bl. [3] **17**, 934).

Doppelsalze. Durch Schmelzen von Chromoxyd oder Ammoniumchromaten mit Ammoniumsulfat erhält man:

$(SO_4)_3Cr_2 . 3[SO_4(NH_4)_2]$, hellgrüne Nadeln, schwer lösl. in Wasser,

$(SO_4)_3Cr_2 . SO_4(NH_4)_2$, hexagonale, tafelförmige Krystalle, in kochendem Wasser unlösl. (Klobb, Bl. [3] **9**, 663).

Chrom und Stickstoff.

Chromstickstoff CrN. Pyrophorisches Cr, erhalten durch Dest. von Chromamalgam, geht in einer N-Atmosphäre beim gelinden Erh. in Chromnitrid über (Férée, Bl. [3] **25**, 618).

Diamminchromrhodanidverbindungen (Werner und Richter, Z. anorg. Ch. **15**, 243):

Reinecke's Salz (Dammer, Bd. III, 553) erhält (nach dem Gefrierpunkt) die Konstitution $Cr\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]K$, **tetrarhodanatodiamminchromisaures Kalium.**

Morland's Salz (Dammer, Bd. III, 555) erhält, da sich sein Cd-Salz mit KHS in das Salz von Reinecke umsetzt, die Konstitution: $Cr\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\(SCN)_4\end{matrix}\right]H . NH . C(NH_2)_2$, **tetrarhodanatodiamminchromisaures Guanidin.**

Nordenskiöld's Chromodiammindiaquotrirhodanit (Dammer, Bd. III, 555) existirt in zwei stereo-isomeren Modifikationen und erhält die Konstitution: $Cr\left[\begin{matrix}(NH_3)_2\\(H_2O)_2\\(SCN)_3\end{matrix}\right]$, **Trirhodanatodiaquodiamminchrom.**

$Cr[(NH_3)_2(SCN)_4]NO$, **tetrarhodanatodiamminchromisaures Nitrosyl.** Erhalten durch vorsichtige Oxydation von Reinecke's Salz mit HNO_3.

Chrom und Kohlenstoff.

Chromkarbid Cr_3C_2. Metallisches Chrom wird mit überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen mit 350 Amp. und 50 Volt erh. Stark glänzende, fettige Blättchen, lösl. in verd. HCl. Wasser wird nicht zersetzt. SG. 6,47, ritzt Quarz und Topas.

Cr_4C. Goldglänzende Nadeln, die an der Oberfläche und in Hohlräumen von im elektrischen Ofen erschmolzenem Chrom bemerkt werden.

SG. 6,75 (Moissan, C. r. **119,** 185). Auch aus Chrom, welches im Kohlemantel im heftigen Schmiedefeuer erh. (Zementirung) wird.

Ammoniumchromokarbonat $(NH_4)_2CO_3 . CrCO_3 . H_2O$. Durch Einleiten von CO_2 in die ammoniakalische Lsg. des Chromoacetates. Gelbes, kryst. Salz.

$[K_2CO_3 . CrCO_3]_2 . 3H_2O$, gelb.

$Na_2CO_3 . CrCO_3 . 10H_2O$, rothbraun (Baugé, C. r. **122,** 474; **125,** 1177; **126,** 1566). Die beiden Salze zersetzen das Wasser beim Erh. ihrer Lsgn.

$Cr(CNS)_3$, grüne zerfliessliche Masse. Die frisch bereitete Lsg. gibt mit $AgNO_3$ und NH_3 keine Niederschläge (Speransky, Ж. **1896** [1] 329).

Chrom und Silicium.

Chromsilicid $SiCr_2$. Kryst. und von metallischem Aussehen. Durch Erh. des Metalles mit pulverförmigem Si im H-Strom. Die Vereinigung findet noch unterhalb der Schmelz-T. statt (Moissan, C. r. **121,** 621).

Si_2Cr. Lange graue Nadeln. Durch Erh. von Cr_2O_3 mit Holzkohle und überschüssigem SiO_2 im Lichtbogen. Daneben entsteht freies Si (Chalmot, Am. **19,** 871).

Chrom und Phosphor.

Phosphorchromsaures Kalium $2K_2O . P_2O_5 . 4CrO_3 . H_2O$. Durch Einwirkung von 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auf 1 Mol. P_2O_5. Dunkelrothe, glänzende Rhomboëder. Zerfallen gegenüber reinem Wasser, beständig jedoch gegen Phosphorsäurelsg.

Phosphorchromsaures Ammonium $3(NH_4)_2O . P_2O_5 . 8CrO_3 . H_2O$. Aus 1 Mol. P_2O_5 und 1 Mol. $(NH_4)_2Cr_2O_7$ oder 1 Mol. CrO_3 + 1 Mol. $NH_4H_2PO_4$ (Friedheim und Mozkin, Z. anorg. Ch. **6,** 273).

Chrom und Arsen.

Arsenchromsaures Kalium $2K_2O . As_2O_5 . 4CrO_3 . H_2O$, harte glänzendrothe Krystallkrusten. Bei der Einwirkung von 1 Mol. CrO_3 auf 1 Mol. KH_2AsO_4 oder von 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ auf 1 Mol. As_2O_5. Analog erhält man:

Arsenchromsaures Ammonium $2(NH_4)_2O . As_2O_5 . 4CrO_3 . H_2O$ (Friedheim und Mozkin, Z. anorg. Ch. **6,** 273).

Chrom und Metalle.

Natriumchromat Na_2CrO_4. Das wasserfreie Salz ist isomorph mit dem wasserfreien Na_2SO_4 (ein Chromat mit $2H_2O$ existirt nicht) (Traube, Z. f. Kryst. **22,** 138). Das Natriumchromat besitzt drei Hydrate. Bis gegen 20° ist das Dekahydrat beständig (bei 18° enthalten 100 Thle. Lsg. 40,1 Thle. Na_2CrO_4), dann tritt ein Hexahydrat auf (bei 26,6° enthalten 100 Thle. Lsg. 46,28 Thle. Na_2CrO_4), hierauf zwischen 26°

und 27° ein Tetrahydrat, welches bis 65° stabil ist (Mylius und Funk, B. **33,** 3686; Salkowsky, B. **34,** 1947).

Dinatriumtetrachromit $Na_2Cr_4O_{13} + 4H_2O$. Dünne granatrothe Tafeln, erhalten durch Verdunstenlassen einer mit überschüssiger Chromsäure versetzten Chromatlsg.

Tetranatriumchromat $Na_4CrO_5 + 13H_2O$. Grosse blassgelbe Krystalle. Entsteht beim Sättigen von Chromsäure mit Natron, schmilzt bei 50° (Mylius und Funk, B. **33,** 3686).

$LiClCrO_3$. Aus Chromylchlorid und Lithiumchromat. Gelbrothe, glänzende, monokline Kryst. (Löwenthal, Z. anorg. Ch. **6,** 355).

Calciumchromit $CaCr_2O_4$. Dunkelgrüne Nadeln. SG. 4,8. Härte 6. Aus Cr_2O_3 und CaO im elektrischen Ofen.

Calciumchromat. Es existiren fünf Hydrate: 1. α-Dihydrat, monoklin; 2. β-Dihydrat, rhombisch; 3. Monohydrat, rhombisch; 4. Hemihydrat, rhombisch; 5. Anhydrid ($CaCrO_4$). — Ueber ihre Löslichkeit und Existenzgrenzen vergl. Mylius und Wrochem (B. **33,** 3689).

Dicalciumchromat $Ca_2CrO_5 + 3H_2O$. Durch Uebersättigen von Chromsäure mit Kalkmilch. In 230 Thln. Wasser ohne Zersetzung lösl. (Mylius und Wrochem).

Calciumtetrachromat $CaCr_4O_{13} + 6H_2O$. Dunkelrothe Krystalle durch Eindunsten stark chromsaurer Chromatlsg. über H_2SO_4.

Baryumchromit $BaO . 4Cr_2O_3$. — SG. 5,4; härter als Quarz. Schwarze Kryst. Im elektrischen Ofen aus den Komponenten. Ebenso:

Magnesiumchromit $MgCr_2O_4$. Dunkelgrüne Oktaëder. SG. 4,6 (Dufau, C. r. **121,** 689; **122,** 1125; **123,** 886).

$Ag_2Cr_2O_7 . Hg(CN)_2$. 1 Mol. $AgNO_3$ und 1 Mol. $Hg(CN)_2$ werden in heissem Wasser gelöst und $K_2Cr_2O_7$ zugegeben. Gelbrothe rhomb. explosive Krystallaggregate.

Entsprechende Salze werden erhalten mit Co, Cd, Cu, Ni, Zn an Stelle von Ag_2. Der Wassergehalt derselben ist gleich dem der respektiven einfachen Chromate (G. Krüss und Unger, Z. anorg. Ch. **8,** 452).

Chromlegirungen.

Hg_3Cr. Bei der Elektrolyse einer stark salzsauren Lsg. des $CrCl_3$ mit Hg-Kathode.

HgCr. Aus dem vorigen durch Pressen. — Beim Erh. im Vakuum auf 300° hinterbleibt pyrophorisches Cr (Férée, C. r. **121,** 822).

Baur.

Molybdän.

i. AG. 96; d. AG. 95,3.

Darstellung. 300 g MoO_2 werden mit 30 g Kohle im elektrischen Ofen durch einen Strom von 800 Amp. und 60 Volt 6 Min. lang geschmolzen. Das Metall ist nur dann C-frei, wenn eine völlige Durchschmelzung der Masse vermieden wurde. Kohlenstoffhaltige Schmelzen können durch Erh. mit MoO_2 affinirt werden (Moissan, C. r. **116,** 1225; **120,** 1320). Molybdänglanz mit Kohle im elektrischen Ofen geschmolzen, liefert einen Regulus von einer Zusammensetzung wie: 91,8 Mo; 2,1 Fe; 6,64 C (Guichard, C. r. **122,** 1270).

MoO_2 wird oberhalb 600° von H zu Mo reduzirt. Bei 800° existirt Gleichgewicht zwischen Mo, MoO_2, H und H_2O, wenn der Partialdruck des H 350 mm und der Gesammtdruck 1 Atm. beträgt (Guichard, C. r. **131,** 998).

Eigenschaften. SG. 9,01. Ritzt weder Glas noch Quarz. Dehnbar und schmiedbar. Schmilzt schwerer wie Chrom. Wird von H_2O nicht angegriffen. Verbrennt bei 500° im O-Strom mit lebhaftem Glanz. Auf geschmolzenes $KClO_3$ oder KNO_3 geworfen, verbrennt es mit Feuererscheinung. PCl_5 gibt mit Mo schwach erh. ein flüchtiges röthliches Chlorid, das an der Luft blau wird. H_2S führt Mo bei 1200° in amorphes blaugraues Sulfid über, N gibt bei derselben T. keine Verbindung. — Bei 1500° zementirt sich Mo inmitten von Kohlenpulver. Es ritzt dann Glas. Wird das zementirte Metall erh. und abgeschreckt, so ritzt es Quarz und wird spröde. Durch Erh. im O-Strom affinirt es sich (Moissan, Der elektr. Ofen 207 ff.).

Mo (dargestellt durch Reduktion von MoO_3) verbindet sich bei hoher T. weder mit H noch mit N, dagegen oxydirt CO_2 unter Bildung von MoO_3 und CO (Vandenberghe, Z. anorg. Ch. **11,** 397). Umgekehrt reduzirt auch CO das Trioxyd (Muthmann).

Aus Amalgam (erhalten durch Elektrolyse der salzsauren Lsg. von MoO_3) wird Mo in sehr aktiver Form erhalten, es erglüht beim Erh. im SO_2- oder NO_2-Strom. Im letzteren Fall entsteht ein Nitrid des Mo (Férée, C. r. **122,** 733). — Mo wird durch $COCl_2$ bei 150° bis 200° verflüchtigt (Smith und Oberholzer, Z. anorg. Ch. **5,** 63).

AG. Durch Ueberführung von Na_2MoO_4 im HCl-Strom in NaCl (Mo verflüchtigt sich als $MoO_2Cl_2 . H_2O$) finden Smith und Maas Mo = 96,087 (O = 16) (Z. anorg. Ch. **5,** 280).

Mo vom Gehalt 99,78 hat zwischen 93,25° und 444° eine spez. Wärme von 0,070 und 0,076 (Défacqz und Guichard, A. ch. [7] **24,** 139).

Anwendung. Von Moissan wegen der Flüchtigkeit seines Oxydes zur Vertretung von Mn und Al im Bessemerprozess vorgeschlagen.

Molybdän und Sauerstoff.

Molybdäntrihydroxyd $Mo(OH)_3$. Der schwarze Niederschlag, der beim Kochen von Chloromolybdänchlorid entsteht, hat nach Muthmann und Nagel (B. **31,** 2012) die Zusammensetzung $Mo(OH)_3$.

Molybdändioxyd MoO_2 reduzirt ammoniakalische Silberlösung, nicht jedoch Cupri- und Mercurisalze (Smith und Shinn, Z. anorg. Ch. **7,** 47).

$MoO_2 . (CN)_2 . 2KCN$. Blaue Nadeln (Péchard, C. r. **118,** 804). Von K. A. Hofmann (Z. anorg. Ch. **12,** 277) nicht erhalten.

$MoO_2 . 4MoO_3 . 2NH_3 . 7H_2O$, dunkelroth. Durch Reduktion von Ammoniummolybdat mit salzsaurem Hydroxylamin.

$MoO_2 . 4KCN . NH_2OH . H_2O$, violett. Aus Kaliummolybdat, salzsaurem Hydroxylamin und KCN.

$MoO_2 . 4KCN . 10H_2O$, roth. Aus Kaliummolybdat, KCN und Na-Amalgam (K. A. Hofmann und von der Heide, Z. anorg. Ch. **12,** 272).

Blaues Molybdänoxyd $MoO_2 . 4MoO_3 . 6H_2O$. Bildungen: a) Vereinigung von MoO_2 und MoO_3 in Gegenwart von Wasser; b) Reduktion des Trioxyds auf feuchtem Wege; c) Oxydation des Dioxyds. — Nicht hygroskopisch, kolloidal, llösl. in Wasser, unlösl. Aether, Benzol etc., verliert bei 100° Wasser, trockenes NH_3 reduzirt bei höherer T. zu Mo (Guichard, C. r. **131,** 419). Die blaue wässerige Lsg. wird durch 20%iges HCl gefällt, durch konz. HCl gelb, dann grün durch Bildung von Molybdäntetrachlorid. Auf Zusatz von Wasser durchläuft die Lsg. die Aenderungen im umgekehrten Sinne, gemäss der Gleichung:

$$MoO_2 . 4MoO_3 + 4HCl \rightleftarrows MoCl_4 + 2H_2O + 4MoO_3$$

(Guichard, A. ch. [7] **23,** 498).

Molybdänsemipentoxyd Mo_2O_5. Violettschwarzes Pulver. Durch vorsichtiges Erh. des Hydrates $MoO(OH)_3$ im CO_2-Strom.

Molybdänylhydrat $MoO(OH)_3$. Rothbraun, lösl. in Wasser 1 : 500. Aus der verd. kalten Lsg. von Ammoniummolybdänylchlorid durch Zusatz von 3 Mol. NH_3 auf 1 Mol. Mo (Klason, B. **34,** 148).

$Mo_2O_5 + 18MoO_3 + 21H_2O$, lösl. Molybdänblau, und

$Mo_2O_5 + 24MoO_3 + 24H_2O$, unlösl. Molybdänblau, entstehen aus der Lsg. von Ammoniummolybdänylchlorid beim Stehenlassen an der Luft. Die Verbindungen sind als komplexe Säuren, ähnlich den Phosphormolybdänsäuren aufzufassen (Klason, B. **34,** 158).

$Mo_3O_8 . 5H_2O$. Kryst. blauer Niederschlag, erhalten durch Elektrolyse der salzsauren Lsg. von MoO_3 (Marchetti, Z. anorg. Ch. **19,** 391).

Molybdänsäure und Molybdate beeinflussen die optische Drehung der Tartrate und Malate, indem sich komplexe Molybdäntartrate und -malate von hoher spezifischer Drehung bilden (vergl. Rosenheim und Itzig, B. **33**, 701; **34**, 2391).

Ozomolybdänsäure $H_2MoO_5 . xH_2O$. Orangerothes, luftbeständiges, amorphes Pulver, erhalten durch Digeriren von MoO_3 mit 25%igem H_2O_2 und Eindunsten der Lsg. Reduzirt Hypochlorite und Ag_2O unter Aufbrausen, oxydirt Halogenwasserstoff zu Halogen. — Eine Permolybdänsäure $HMoO_4$ (Péchard) existirt nicht (Muthmann und Nagel, B. **31**, 1836).

Molybdän und die Haloide.

Chloromolybdänchlorid und **Bromomolybdänbromid** $Cl_4Mo_3Cl_2$ und $Br_4Mo_3 . Br_2$. Diese (Blomstrand'schen) Formeln werden bestätigt durch die Siedepunktserhöhung (Muthmann und Nagel, B. **31**, 2012). — Bei der Zersetzung von Bromomolybdänhydroxyd durch Alkalien entsteht $Mo(OH)_3$ = Molybdäntrihydroxyd und H; nämlich:

$$Mo_3Br_4(OH)_2 + 4KOH + 3H_2O = 3Mo(OH)_3 + 4KBr + 3H.$$

Bei der Elektrolyse der alkoholischen Lsg. von $Cl_4Mo_3Cl_2$ (bezw. $Br_4Mo_3Br_2$) werden kathodisch die Hydroxyde $Cl_4Mo_3(OH)_2$ (bezw. $Br_4Mo_3(OH)_2$) abgeschieden.

Molybdänoxydihydroxyldichlorid $MoO(OH)_2Cl_2$. Die Formel dieses von Debray als $MoO_3 . 2HCl$ angesehenen Stoffes wird durch die Siedemethode festgestellt (Vandenberghe, Z. anorg. Ch. **10**, 47).

$MoCl_5 . PCl_5$. Aus MoO_3 und PCl_5, grünlichschwarze Verbindung (Smith und Sargent, Z. anorg. Ch. **6**, 384).

Lsg. von **$MoCl_6$** in $FeCl_3$ siehe Smith und Burr (Z. anorg. Ch. **7**, 351).

Ammoniummolybdänylchlorid $(NH_4)_2MoOCl_3$ ($=MoOCl_3 + 2NH_4Cl$). Grasgrüne, luftbeständige Oktaëder, llösl. in Wasser. Darstellung: 200 g Ammoniummolybdat in 600 ccm rauchender HCl werden pro Atom Mo mit 1 Mol. NH_4J und 0,1 Mol. NH_4Cl versetzt; darauf J auf dem Sandbade abgedampft, mit HCl ges. und zur Kryst. hingestellt (Klason, B. **34**, 148).

Molybdändijodid MoJ_2, braunes, amorphes Pulver, unlösl. in Wasser und Alk. Durch Ueberleiten von HJ über $MoCl_5$ bei Dunkelrothglut. SG. 4,3 (Guichard, C. r. **123**, 821). Durch Einwirkung von flüss. HJ auf $MoCl_5$ entstehen schwarze Kryst., die vielleicht MoJ_4 sind (Guichard, A. ch. [7] **23**, 498).

$MoO_2F_2 . 2TlF$. Durch Lösen von MoO_3 und Tl_2O in FH.

$MoO_2F_2 . TlF$. Gelbliche glänzende Krystalle.

$MoOF_3 . 2TlF$. Dunkelgrüne Krystalle (Mauro, R. A. L. [5] **2**, II, 382).

Molybdän und Schwefel.

Molybdänsesquisulfid Mo_2S_3. Stahlgraue Nadeln, SG. 5,9. Erhalten aus Disulfid im elektrischen Ofen, durch Einwirkung von 900 Amp. und 50 Volt während 2—4 Min. Das Reaktionsprodukt wird zur Reinigung mit kaltem verd. Königswasser behandelt (Guichard, C. r. **130,** 137). Durch Einwirkung von Schwefeldämpfen auf Disulfid oder Reduktion desselben mit H lässt sich das Sesquisulfid nicht darstellen.

Hexasulfomolybdänsäure MoS_6H. Schwarze Nadeln. Durch Behandeln des Ammoniumsalzes mit HCl.

Hexasulfomolybdänsaures Ammonium $MoS_6(NH_4) . H_2O$. Schwarze Krystalle. Durch Vermischen einer ammoniakalischen Ammoniummolybdatlsg. mit Ammoniumpolysulfid (analog entstehen die Salze des K, Cs, Tl) (K. H. Hofmann, Z. anorg. Ch. **12,** 55).

$MoS_2(CN)_2 . 2KCN$. Schwarze Nadeln. Man kocht eine Lsg. von Kaliumsulfomolybdat mit überschüssigem KCN. Oder aus MoS_2 (mit H_2S aus saurer Lsg. von MoO_2 gefällt) und überschüssigem KCN (Péchard, C. r. **118,** 804).

$Mo_2S_3 . 6KCN . 5H_2O$. Aus der grünen Lsg. des MoS_2 in KCN fällt Alk. ein Oel, dessen Lsg. in Wasser in grünen Nadeln von der vorstehenden Zusammensetzung krystallisirt.

$Mo_2SO(CN)_2 . 4KCN . 4H_2O$. Rothbraune Nadeln. Die grüne Lsg. des MoS_2 in KCN wird im Vakuum eingedampft.

$Mo_3S_4(CN)_3 . 5KCN . 7H_2O$. Schwarzgrüne Krystalle. Aus dem vorigen Salz, wenn es in Berührung mit seiner Mutterlauge über H_2SO_4 stehen bleibt (K. A. Hofmann und von der Heide, Z. anorg. Ch. **12,** 277).

Schwefligmolybdänsaure Salze werden durch Einleiten von SO_2 in Paramolybdatlsgn. bis zur Sättigung bei gewöhnlicher T. erhalten. Zusammensetzung derselben: $2R'_2O . 2SO_2 . 5MoO_3 . xH_2O$ [$R' = K$, Na, NH_4). Das Ammoniumsalz tritt ausserdem auf mit der Zusammensetzung: $3(NH_4)_2O . 2SO_2 . 8MoO_5 . 5H_2O$ (Rosenheim, Z. anorg. Ch. **7,** 176; **15,** 180). Nach Péchard (C. r. **116,** 1441) kommt den Salzen die Formel zu: $4R'_2O . 3SO_2 . 10MoO_3 . xH_2O$ (vergl. auch Péchard, C. r. **117,** 104. Selenigmolybdänate).

$Mo_2S_5 . 2SO_3$. Olivgrüne Nadeln. Aus der wässerigen Lsg. fällt beim Stehen an der Luft blaues Molybdänoxyd aus. Darstellung: In die siedende Lsg. von MoO_3 in H_2SO_4 leitet man H_2S ein (Bailhache, C. r. **132,** 475).

$3NH_3 . MoO_2SO_3 . 7MoO_3 + 10H_2O$, dunkelblaue Prismen, und

$5NH_3 . MoO_2SO_3 . 7MoO_3 + 8H_2O$, blaue hexagonale Blättchen, entstehen durch Versetzen der Lsg. von MoO_3 in konz. kalter H_2SO_4 mit Alkohol und Ausfällen der blauen Lsg. mit NH_3 (Péchard, C. r. **132,** 628).

Molybdän und Stickstoff.

Molybdänsäureamid $MoO_2(NH_2)_2$. Schwarzer Stoff, erhalten aus MoO_2Cl_2 und Ammoniak. Verliert leicht NH_3 und hat dann die Zusammensetzung: $MoO_2 . NH_2 . OH$ (Smith und Fleck, Z. anorg. Ch. **7**, 351).

Phosphormolybdänsäuren.

Salze mit $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 18$.

Phosphorluteomolybdänsaures Ammonium:

$$3(NH_4)_2O . P_2O_5 . 18MoO_3 . 14H_2O.$$

Aus der Mutterlauge vom Baryumsalze der Duodecimolybdänsäure durch Versetzen mit H_2SO_4 und NH_4Cl. — Dicke orangerothe Prismen. — Die Lsg. des Salzes gibt beim Versetzen mit KCl das entsprechende K-Salz.

Phosphorluteomolybdänsäure $3H_2O . P_2O_5 . 18MoO_3 . aq$. Aus der Lsg. des K-Salzes durch die berechnete Menge H_2SO_4 und Fällung mit Alk. und Ae. Durchsichtige orangerothe Prismen. — Die Lsg. der Duodecisäure geht bei wochenlangem Stehen in die Luteosäure über (Kehrmann und Böhm, Z. anorg. Ch. **7**, 406).

Salze mit $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 17$.

$5K_2O . P_2O_5 . 17MoO_3$. Zitronengelbe Schuppen. Aus dem Kaliumluteosalz durch $KHCO_3$. Wird durch Mineralsäuren gespalten (Kehrmann l. c.).

Salze mit $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 5$.

$2K_2O . P_2O_5 . 5MoO_3 . 6H_2O$. Wird erhalten bei Einwirkung von mehr als 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. K_2HPO_4, neben der Verbindung $5K_2O . 2P_2O_5 . 10MoO_3 . 20H_2O$.

$2K_2O . P_2O_5 . 5MoO_3$. Erhalten bei Versuchen zur Darstellung von Salzen der Reihe $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 6$ (Friedheim und Wirtz, Z. anorg. Ch. **4**, 275).

Salze mit $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 4$.

$2K_2O . P_2O_5 . 4MoO_3 . 8H_2O$. Bei Einwirkung von 2 Mol. MoO_3 auf 1 Mol. KH_2PO_4. — Das entsprechende Ammoniumsalz wurde wegen zu grosser Löslichkeit nicht rein erhalten. Dagegen

$2(NH_4)_2O . P_2O_5 . 4MoO_3 . 5H_2O$. Aus 2 Mol. MoO_3 und 1 Mol. $(NH_4)_2HPO_4$.

$2K_2O . P_2O_5 . 4MoO_3$. Erhalten bei Versuchen zur Darstellung von Salzen der Reihe 1 : 6.

Salze mit $P_2O_5 : MoO_3 = 1 : 2$.

$K_2O . P_2O_5 . 2MoO_3 . 13H_2O$. Nicht krystallisirt erhalten aus 1 Mol. MoO_3 und 1 Mol. KH_2PO_4. Das entsprechende Ammoniumsalz wurde nicht rein erhalten (Friedheim, Z. anorg. Ch. **4**, 275; **6**, 27).

Molybdän und Arsen.

$3(NH_4)_2O . As_2O_5 . 18MoO_3 . 14H_2O$ und

$3K_2O . As_2O_5 . 18MoO_3 . 14H_2O$. Normale Salze der Pufahl'schen Säure. Sehr zersetzlich (Kehrmann, Z. anorg. Ch. **7**, 406).

Natriumpyrosulfarsensulfomolybdat $As_2S_5 . 2MoS_3 . 2Na_2S . 14H_2O$. Aus der Lsg. von 1 Mol. MoS_3 in 1 Mol. Natriumsulfomolybdat unter Zusatz von 1 Mol. Salicylsäure. Dunkelrothe Krystalle von rhombischem Habitus. — Analog erhält man:

$As_2S_5 . 2MoS_3 . 2K_2S . 8H_2O$.

$As_2S_5 . 2MoS_3 . 2(NH_4)_2S . 5H_2O$.

$As_2S_5 . 2MoS_3 . 2BaS . 14H_2O$.

Natriummetasulfarsensulfomolybdat $NaAsS_3 . MoS_3 . 6H_2O$. Durch Zerreiben des obigen Pyrosalzes mit Salicylsäure unter Wasser und Erwärmen. Ziegelrothes Pulver.

Kaliumpyrosulfarsensulfoxymolybdat $As_2Mo_2S_{10}O_3K_4 . 6H_2O$. Aus einer Lsg. von MoS_3 in KOH und Zusatz von As_2S_5 unter Kochen. Gelbe sechsseitige Nadeln.

Kaliummetasulfarsensulfoxymolybdat $AsS_3(MoO_2S)K . 2\frac{1}{2} H_2O$. Aus der Lsg. von 1 Mol. As_2S_5 in 2 Mol. MoO_3 und 4 Mol. KSH. Orangerothes Pulver (Weinland und Sommer, Z. anorg. Ch. **15**, 42).

Molybdän und Kohlenstoff.

Molybdänkarbid Mo_2C. Durch Erh. von MoO_2 mit überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen (25 g MoO_2, 50 g Kohle, 800 Amp., 50 Volt. Dauer der Einwirkung: 8—10 Min.). Glänzend weisser, kryst. Bruch, SG. 8,9, grosse Härte, nicht zersetzlich durch Wasser (Moissan, C. r. **120**, 1320 und „Der elektr. Ofen“).

Molybdän und Silicium, Titan, Zirkonium.

Molybdänsilicid Mo_2Si_3. Man schmilzt 100 g kryst. Si mit 250 g des durch Calciniren von Ammoniummolybdat erhaltenen Gemenges von MoO_3 und MoO_2 im Kohletiegel durch einen elektrischen Strom von 1000 Amp. und 50 Volt. Der erhaltene Metallklumpen wird als Anode in verd. HCl gehängt und das Ungelöste durch Schlämmen gereinigt (Vigoureux, C. r. **129**, 1238). Zusammenschmelzen von Si und Mo vergl. Warren (Ch. N. **78**, 235).

Silicomolybdänsäure $2H_2O . SiO_2 . 12MoO_3 . 30H_2O$. Grosse wasserlösl. Kryst. Zur Darstellung wird das Natriumsalz mit H_2SO_4 versetzt und die Lsg. mit Ae. ausgeschüttelt.

Silicomolybdänsaures Natrium $2Na_2O . SiO_2 . 12MoO_3 . 21H_2O$. Man sättigt eine siedende Lsg. von $Na_2SiO_3 . 9H_2O$ mit MoO_3. Aus der gelben Lsg. scheidet sich das Salz in monoklinen Prismen ab. Durch doppelte Umsetzung lassen sich daraus die Silicomolybdate des K, Ca,

Sr, Ba, Mg, Ag, Ni, Co, Mn, Cd etc. darstellen. Mit Silbernitrat erhält man aus verd. Lsg. ein gelbes Salz $2Ag_2O . SiO_2 . 12MoO_3 . 12H_2O$, aus konz. Lsg. dagegen ein rothes Salz $4Ag_2O . SiO_2 . 12MoO_3 . 15H_2O$. Durch Versetzen mit HCl und Einengen erhält man in matten gelben Tafeln das Salz $1{,}5Na_2O . SiO_2 . 12MoO_3 . 21H_2O$. — Die Gefrierpunktserniedrigung des Natriumsilicomolybdates in geschmolzenem Glaubersalz ergibt als MG. 1912, entsprechend der Formel $Na_4SiMo_{12}O_{40}$ (W. Asch, Z. anorg. Ch. **28**, 273).

Titanmolybdänsaures Ammonium $2(NH_4)_2O . TiO_2 . 12MoO_3 . 10H_2O$. Gelbe Oktaëder, lösl. in Wasser und Säuren, unlösl. in Ammoniaksalzen, optisch aktiv. Erhalten aus Ammoniumfluortitanat und Ammoniummolybdat.

$2K_2O . TiO_2 . 12MoO_3 . 16H_2O$. Aus dem vorigen durch KCl.

Titanmolybdänsäure $TiO_2 . 12MoO_3 . 22H_2O$. Gelbe Oktaëder. Aus dem Ammonsalz und HCl, durch Ausäthern.

$2(NH_4)_2O . ZrO_2 . 12MoO_3 . 10H_2O$
$2K_2O . ZrO_2 . 12MoO_3 . 18H_2O$ } Sehr ähnlich den entsprechenden Titanverbindungen (Péchard, C. r. **117**, 788).

Molybdän und Metalle.

Natriummolybdat. Das Hydrat mit $10H_2O$ wandelt sich bei 10° C. in das Hydrat mit $2H_2O$ um. 100 Thle. Lsg. enthalten bei 10° 39,28 Thle. wasserfreies Salz (Funk, B. **33**, 3696).

Gewöhnliches Ammoniummolybdat. Klason nimmt an, dass dasselbe ein Doppelsalz aus Tri- und Diammoniumtrimolybdat der Formel $(NH_4)_2H_3 . Mo_3O_{12} + (NH_4)_2H_4Mo_3O_{12}$ ist. Ueberhaupt scheinen die Molybdate Salze der Trimolybdänsäure su sein (vergl. B. **34**, 153).

$Mo_3O_{10}K_2 . CNSK . 4H_2O$. Ein Gemisch von Kaliumsulfocyanat mit saurem Kaliummolybdat (mit Mineralsäuren dunkelrothe, mit Essigsäure gelbrothe Färbung) gibt beim Verdampfen gelbe Prismen der obigen Zusammensetzung (Péchard, C. r. **118**, 804).

Natriumpermolybdat $NaMoO_4 . 3H_2O$. Aus Dimolybdat und H_2O_2. In kaltem Wasser wlösl., in heissem llösl., schmilzt bei 80° in seinem Krystallwasser, entwickelt bei 200° Sauerstoff.

Silbermolybdat $AgMoO_4$, gelbe Oktaëder. — **Baryumpermolybdat** $BaMo_2O_8 . 2H_2O$, gelbe mikr. Oktaëder (Péchard, C. r. **114**, 1358).

Uebermolybdänsaures Kaliumhyperoxyd $K_2O_2 . MoO_4 . H_2O_2$. Ziegelrother Niederschlag, erhalten aus 1 Mol. $KMoO_4$ und 3 Mol. KOH mit H_2O_2 in geringem Ueberschuss. Verliert an der Luft rasch Sauerstoff. Explodirt durch Zerreiben.

Uebermolybdänsaures Natriumhyperoxyd. Aus 1 Mol. $NaMoO_4$ und 3 Mol. NaOH und H_2O_2. Gelbes Oel, das schon bei —10° sich zersetzt (Melikoff und Pissarjewsky, B. **31**, 632).

Ammoniumheptozoheptamolybdat $3(NH_4)_2O . 7MoO_4 . 12H_2O$. Orangerothe Krystalle. Aus Ammoniummolybdat und konz. H_2O_2.

Ammoniumdiozoheptamolybdat $3(NH_4)_2O . 2MoO_4 . 5MoO_3 . 6H_2O$ Zitronengelbe Krystalle. Aus Ammoniummolybdat und verd. H_2O_2.

Kaliumozotrimolybdat $K_2O . 2MoO_3 . MoO_4 . 3H_2O$. Hellgelbe, stark glänzende, monokline Kryst. Aus Kaliumtrimolybdat und 20%igem H_2O_2. Analog erhält man **Rubidium-** und **Cäsiumozomolybdate** (Muthmann und Nagel, B. **31,** 1836).

Ammoniummanganimolybdat $3(NH_4)_2O . MnO_2 . 12MoO_3 . 5H_2O$. Rothe Kryst., wlösl. in kaltem Wasser. Erhalten durch Vermischen von Lsgn. von saurem Ammoniummolybdat mit Mangansalzen (Niederschlag von Ammoniummanganmolybdat), Zufügen von $KMnO_4$ und Kochen (von ausgeschiedenem MnO_2 wird abfiltrirt). HCl und Oxalsäure reduziren zu Mangansalzen. Alkalien zersetzen unter Bildung von MnO_2 (Péchard).

$\mathbf{3(NH_4)_2O . MnO_2 . 9MoO_3 . 7H_2O}$. Aus konz. $MnCl_2$-Lsg., Ammonparamolybdat und 2,5%igem H_2O_2 durch Kochen. Rothe Rhomboëder (Friedheim).

$\mathbf{2(NH_4)_2O . K_2O . Mn_2O_3 . 10MoO_3 . 5H_2O}$. Dargestellt wie voriges Salz (Rosenheim und Itzig, Z. anorg. Ch. **16,** 76). Daraus durch KCl:

$\mathbf{3K_2O . MnO_2 . 8MoO_3 . 5H_2O}$ (vergl. auch Friedheim und Samelson, Z. anorg. Ch. **24,** 65). Statt dessen erhielt Péchard:

$\mathbf{3K_2O . MnO_2 . 12MoO_3 . 4H_2O}$. Kleine Krystalle, fast unlösl. in Wasser.

$\mathbf{3Na_2O . MnO_2 . 12MoO_3 . 13H_2O}$. Grosse blutrothe Krystalle. Llösl. in Wasser.

Manganimolybdänsäure $MnO_2 . 12MoO_3 . 10H_2O$. Schwarze glänzende Masse. Lösl. in Wasser und Alk. (Péchard, C. r. **125,** 29).

Ammoniummanganpermanganmolybdat $4[(NH_4)_2Mn]O.MnO_2.10MoO_3 . 6H_2O$. Aus einer Lsg. der gelben Verbindung Muthmann's (Z. anorg. Ch. **17,** 73) durch Zusatz der äquivalenten Menge $MnCl_2$ und Kochen. Geht durch Zusatz von KCl und Kochen über in:

$\mathbf{3[K_2(NH_4)_2]O . MnO_2 . 8MoO_3 . 4H_2O}$. Orangerothes kryst. Pulver (Friedheim und Samelson, Z. anorg. Ch. **24,** 65).

Ammoniumplatinimolybdat $8MoO_3 . 2PtO_2 . 3(NH_4)_2O . 12H_2O$ und $\mathbf{4MoO_3 . 2PtO_2 . 2(NH_4)_2O . 19H_2O}$. Krystallinische Niederschläge, erhalten durch Kochen von Ammoniummolybdat mit Platinchlorid und Kalilauge (W. Gibbs, Am. **17,** 73).

Molybdänlegirungen.

Durch Zusammenschmelzen der betreffenden Metalloxyde mit Kohle im elektrischen Ofen erhält man Legirungen von Mo mit Bi, Mn, Co, Ni, Cr (Sargent, Am. Soc. **22,** 783).

Baur.

Wolfram.

i. AG. 184; d. AG. 182,6 (H = 1).

Darstellung. 800 g WO_3 und 80 g Zuckerkohle werden durch einen Strom von 900 Amp. und 50 Volt 10 Min. lang im elektrischen Ofen erh. Die erhaltene Schmelze ist nur oberflächlich geschmolzen, im Inneren aber porös und besteht daselbst aus reinem Metall. Erh. man länger, so schmilzt die ganze Masse, benetzt die Tiegelwand und nimmt daraus C auf (Moissan, C. r. **123**, 13). — Durch Elektrolyse von Lithiumparawolframat (Hallopeau, C. r. **127**, 755). Nach Stavenhagen entsteht dabei nur Lithium-Wolfram-Bronze. — Aus WO_3 und Al mit 1/3 Vol. flüss. Luft in einem Chamottetiegel. Man bringt nicht mehr als 50 g Reaktionsgemisch auf einmal zur Entzündung (Stavenhagen, B. **32**, 3064). — Durch Reduktion von WO_3 mit Zn bei Rothglut und Behandlung des Produktes mit HCl und HNO_3 (Delépine, C. r. **131**, 184).

Eigenschaften. SG. 18,7 (Moissan), 18,64 bei 0° (Smith), spez. Wärme = 0,0338 (Smith, Z. anorg. Ch. **8**, 207). S. höher als Cr und Mo. Ritzt Glas nicht. Lässt sich im porösen Zustand unterhalb seines S. durch Hämmern schweissen. In einem Mantel aus Holzkohle 1 1/2 Stunden im Schmiedefeuer erh., zementirt es sich. W nimmt bis zu 3 % C auf, ein Ueberschuss von C wird als Graphit ausgeschieden. C-haltiges W ist glänzend, weiss, feinkörnig und ritzt Rubin. W verbindet sich im elektrischen Ofen mit C, Si, B. Geschmolzenes W oxydirt sich an feuchter Luft nicht merklich. N und P verbinden sich bei Rothglut mit W nicht. F bewirkt Bildung von flüchtigem Fluorid unter Feuererscheinung. PbO_2, geschmolzenes $KClO_3$ oxydiren unter Feuererscheinung (Moissan, Der elektr. Ofen, Berlin **1897**). CO und NH_3 greifen W bei Rothglut nicht an, dagegen ergibt $COCl_2$ orangefarbenes flüchtiges $WOCl_4$.

AG. Aus der Oxydation von W zu WO_3 : 184,92 (O = 16); aus der Reduktion von WO_3 zu W : 184,70 (Smith, Z. anorg. Ch. **8**, 198, 205). Dagegen findet R. Schneider auf demselben Wege bezw.: 184,03 und 183,99 (J. pr. [2] **53**, 288), Thomas im Mittel: 184,722 (Am. Soc. **21**, 373), Hardin durch Oxydation verschiedene Werthe von 184,1 bis 184,8 (Am. Soc. **21**, 1007). Occlusion von H durch

met. W kann einen erheblichen Fehler nach Hardin nicht verursachen.

Die spez. Wärme von Wo (analytischer Gehalt 99,81—99,87) beträgt bei 93° 0,0340, bei 258° 0,0336, bei 423° 0,0375 (bezogen auf Wasser von 15°). Vergl. Défacqz und Guichard, A. ch. [7] **24,** 139.

Wolfram und Sauerstoff.

Wolframmonoxyd $WO = W_2O . WO_2$. Aus metallischem W mit konz. H_2SO_4. Blaue unlösl. Substanz. Fällt aus $AgNO_3$-Lsg. Ag. Durch NH_3 in W und Ammoniumwolframat zerlegt.

W_4O_3. Grünblaue Verbindung, erhalten durch Lösen von W in kochender H_2SO_4. Scheidet aus $AgNO_3$ Silber ab; zersetzt sich durch NH_3 in W und WO_3.

Wolframsesquioxyd $W_2O_3 = WO . WO_2$. Dunkelblau. Durch Erh. von W in konz. H_2SO_4 im Rohr auf 150°. Reduzirt Silberlösung. Wird durch Alkalien in W und lösl. Wolframat gespalten.

W_3O_8 $= 2 WO_3 . WO_2$. Beim Erh. von Ammoniummetawolframat auf Rothglut. Purpurroth, mit gelbem metallischem Reflex.

W_5O_{14} $= 4 WO_3 . WO_2$. Aus W und konz. SO_2-Lsg. bei 110° (daneben Ausscheidung von S). Grüne Verbindung (Desi, Am. Soc. **19,** 213).

Wolframdioxyd WO_2. Metallisch glänzende, braune, anscheinend reguläre Krystalle. Durch Erh. von Lithiumparawolframat im H-Strom ¾ Stunden lang bis zum Weichwerden des Glases, Waschen des Produktes mit kochendem Wasser, konz. HCl und 10%iger Lithionlsg. (Hallopeau, C. r. **127,** 512).

Bildungswärme von **WO_3** = 196,3 Cal. bei konst. Druck (Hallopeau, C. r. **129,** 600).

Graham's **kolloidale Wolframsäure** enthält nicht die freie Säure, sondern ein amorphes Natriummetawolframat, $Na_2O . 4 WO_3$. Dasselbe geht durch Erh. mit Wasser auf 130° bis 150° wieder in das gewöhnliche kryst. Salz über (Sabanejew, Z. anorg. Ch. **14,** 354).

Parawolframsäure $12 WO_3 . 5 H_2O$ wird in Lsg. erhalten durch Zersetzen des Baryumparawolframates durch H_2SO_4. Beim Eindampfen der Lsg. erhält man weisses Wolframhydrat (Hallopeau, C. r. **121,** 61).

Reaktion auf WO_3; Phenol ruft eine Rothfärbung hervor, Hydrochinon eine Violettfärbung. Die Reaktion ist 400mal empfindlicher als die Blaufärbung durch nascirenden H (Défacqz, C. r. **123,** 308).

Anwendung der W-Verbindungen. Beim Erh. von Porzellan mit einer Schicht eines Gemenges von Baryum- und Natriumwolframat ($Na_2O . 4 WO_3$) auf 1250° im Reduktionsfeuer erhält man blaue Färbungen (von hellblau bis indigo) (Granger, C. r. **116,** 106).

Wolfram und die Halogene.

Wolframoxychlorid $WOCl_4$. Bildung aus Chlorschwefel und WO_3 siehe Smith, Am. Soc. **21**, 1007.

$WCl_6 . 3WBr_6$. Aus WCl_6 und HBr bei 60° bis 70°. Olivgrün; in Alk. mit ponceaurother Farbe lösl. Wird durch Wasser zersetzt. Lässt man HBr bei 15° einwirken, so entsteht $WCl_6 . WBr_6$ (Défacqz, C. r. **129,** 515).

Wolframpentabromid WBr_5. Durch Erh. von WCl_6 im HBr-Strom bei 300°. Im CO_2Strom unzersetzt flüchtig. Kryst., hygroskopisch, raucht an der Luft unter Bildung von blauem Oxyd, lösl. CCl_4, CCl_3H, Alk., Ae. Bildet mit P und S Phosphid, bezw. Sulfid (Défacqz l. c.).

Wolframhexabromid WBr_6. Schwarzblaue Nadeln; durch Ueberleiten von trockenen Br-Dämpfen über schwach erwärmtes W in N-Atmosphäre. Wasser zersetzt die Verbindung zu blauem Oxyd (Smith, Am. Soc. **18,** 1098).

Wolframdijodid WJ_2. Braune amorphe Masse, durch gasförmige HJ bei 400° aus dem Hexachlorid erhältlich.

Wolframtetrajodid WJ_4. Durch Erh. von WCl_6 mit flüss. HJ 2 Stunden lang auf 110°. Unlösl. Wasser, Ae., $HCCl_3$, lösl. in abs. Alk. Wasser zersetzt das Jodid langsam, schnell beim Kochen unter Bildung von braunem Oxyd (Défacqz, C. r. **127,** 510).

Wolfram und Schwefel.

Wolframdisulfid WS_2. Durch Erh. von Hexachlorid in H_2S auf 400°. Durch Erh. von 138 Thln. $CaCO_3$, 558 Thln. S und 464 Thln. WO_3 auf Rothglut. Schwarze Krystallschuppen. Im elektrischen Ofen verliert der Stoff S, ohne zu schmelzen (Défacqz, C. r. **128,** 1232).

$WO_3 . SO_3$. Schwarze Verbindung. Durch Eindampfen einer Lsg. von W in konz. H_2SO_4 (Desi, Am. Soc. **19,** 213).

Wolfram und Stickstoff.

$W_5N_8O_5$ und **$W_7N_8O_7$**. Durch Schmelzen von WO_3 mit KCN bei niedriger T.

$W_5N_3O_{11}$. Durch Erh. von WO_3 im CN-Strom bei hoher T. (Desi l. c.). Beide Stoffe schwarz und amorph.

Wolfram und Phosphor.

WP_2. Schwarze Krystalle. SG. 5,8. Aus WCl_6 bei 450° durch trockenen PH_3 (Défacqz, C. r. **130,** 915).

WP. Graue, prismatische, luftbeständige Krystalle. SG. 8,5. 1 Thl. gepulvertes Wo wird mit 20—30 Thln. Kupferphosphid gemischt und auf 1200° erh. (Défacqz, C. r. **132,** 32).

Phosphorwolframsäuren.

$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 24.$

Phosphorduodeciwolframsäure. Kryst. mit 42 und 36 H_2O. Das erstere Hydrat entsteht aus übersättigten Lsgn. bei rascher Abkühlung und ist regulär, das zweite entsteht durch Kryst. bei 50° und ist rhombisch. — Die Phosphor-12-Wolframsäure kann durch Dialyse in ihre Komponenten (Phosphorsäure und Metawolframsäure) zerlegt werden. Ihre Löslichkeit ist geringer als die ihrer Komponenten, ebenso die elektrische Leitfähigkeit und Gefrierpunktserniedrigung (Sobolew, Z. anorg. Ch. **12,** 16).

$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 18.$

Phosphorluteowolframsäure (vergl. Dammer, Lehrb. Bd. III, S. 652). Zusammensetzung: $3H_2O . P_2O_5 . 18WO_3 . 38H_2O$. Die Säure wird aus dem Alkalisalz abgeschieden durch eine Lsg., die 2 g Chinolin und 5 g Essigsäure in 100 ccm enthält, Die gelben K- und NH_4-Salze haben die Formeln:

$$3K_2O . P_2O_5, 18WO_3 . 14H_2O,$$
$$3(NH_4)_2O . P_2O_5, 18WO_3 . 14H_2O$$

(Kehrmann, Z. anorg. Ch. **4,** 138).

$P_2O_5 : WO_3 = 1 : 17.$

$5K_2O . P_2O_5 . 17WO_3 . 22H_2O$ entsteht bei der Einwirkung von $KHCO_3$ auf das gelbe phosphorluteowolframsaure Kalium nach der Gleichung:

$$3K_2O . P_2O_5 . 18WO_3 + 3K_2O = 5K_2O . P_2O_5 . 17WO_3 + K_2WO_4.$$

Farbloses Salz. Durch Kochen mit verd. HCl werden ca. 95 % des Luteosalzes zurückgebildet; daneben entsteht Duodecisalz und etwas freie H_3PO_4 (Kehrmann und Böhm, Z. anorg. Ch. **4,** 138; **6,** 386).

Wolfram und Arsen.

Wolframarsenid WAs_2. Schwarze luftbeständige Krystalle, verbrennen bei Dunkelrothglut zu WoO_3 und As_2O_3, entstehen durch Einwirkung von AsH_3 auf $WoCl_6$ bei 350°.

W_2AsCl_6. Bläuliche hygroskopische Krystalle, durch Erh. von flüss. AsH_3 mit $WoCl_3$ auf 70° im Rohr (Défacqz, C. r. **132,** 138).

Wolfram und Antimon.

Antimonwolframsaures Kalium $3K_2O . 4WO_3 . 3Sb_2O_5 . 16H_2O$. Prismatische Kryst., durch mehrstündiges Kochen von Antimonhydroxyd (Fällen von Kaliumdimetaantimoniat mit HCl) mit Kaliumparawolframat. Wird durch Mineralsäuren unter Bildung gelber WO_3 zersetzt, H_2S fällt W und Sb.

Antimonwolframsäure $3H_2O . 4WO_3 . 3Sb_2O_5 . 8H_2O$. Aus dem Silbersalz durch HCl. Glasige Masse (Hallopeau, C. r. **123,** 1065).

Wolfram und Kohlenstoff.

Wolframkarbid W_2C. Aus WO_3 und überschüssiger Kohle im elektrischen Ofen. Eisengraue Farbe, ritzt Korund, löst geschmolzen Kohlenstoff auf, den es beim Erstarren als Graphit wieder ausscheidet. Säuren wirken langsam ein. In Fluor entflammt es (Moissan, Der elektr. Ofen 1897).

WC. Eisengraue kubische Kryst. Aus 120 g WO_3, 20 g Petroleumkoks, 150 g Eisen im elektrischen Ofen (Williams, C. r. **126,** 1722).

Wolfram und Silicium, Zirkonium.

Wolframsilicid Si_3W_2. Aus 100 g Si und 230 g WO_3 durch Erh. im elektrischen Ofen. Es entsteht eine weisse, schwere Kugel, welche als Anode in 10%ige HCl zur Lsg. des überschüssigen Metalles gehängt wird. Durch HF wird Si entfernt und durch Schlemmen der Karborund. — Graue Kryst. SG. 10,9 (Vigoureux, C. r. **127,** 393).

Kieselwolframsaure Salze. Krystallographische Konstanten, vergl. Wyrouboff (Bull. Soc. Franç. Minér. **19,** 219).

Zirkonodeciwolframsaures Kalium $4K_2O . ZrO_2 . 10WO_3 . 15H_2O$. Man löst gelatinöse ZrO_2 (Fällen von K_2ZrF_6 durch KOH) in siedender Lsg. von Kaliumparawolframat auf. Kryst. Nied. Mineralsäuren zersetzen unter Abscheidung von WO_3, Alkalien fällen ZrO_2.

$2K_2O . ZrO_2 . 5WO_3 . 10H_2O$. Kleine prismatische Kryst. Aus der Mutterlauge des vorigen Salzes.

$3(NH_4)_2O . H_2O . ZrO_2 . 10WO_3 . 9H_2O$. Saures Ammoniumsalz. Schöne rhomboëdrische Prismen (Hallopeau, Bl. [3] **15,** 917).

Wolfram und Metalle.

Natriumwolframat. Das Hydrat mit $10H_2O$ wandelt sich bei 6° in das Hydrat mit $2H_2O$ um. Bei 5° enthalten 100 Thle. Lsg. 41,02 Thle. wasserfreies Salz (Funk, B. **33,** 3701).

Die **Metawolframate** des Na, Mn, Cd mit $10H_2O$ sind unter einander und mit dem NH_4-Salz mit $8H_2O$ isomorph (Wyrouboff, Bull. Soc. franç. Minér. **15,** 63).

Baumwolle, in 5%igem **Natriummetawolframat** foulardirt, bläut sich im Lichte. Im Dunkeln verschwindet die Farbe wieder. Cu- und NH_4-Salze verzögern die Wirkung (Schön, Bull. Soc. Ind. Mulh. **93,** 277).

Kaliumwolfram-wolframat $K_2O . WO_3 + WO_2 . 3WO_3$. Dunkelblaue prismatische Kryst. Aus geschmolzenem Kaliumparawolframat durch Einwirkung von Sn (Hallopeau, Bl. [3] **21,** 267).

Gemischte Parawolframate wurden von Hallopeau dargestellt; ihre Zusammensetzung ergab sich zu:

$$3(NH_4)_2O . 3Na_2O . 16WO_3 . 22H_2O$$
$$(NH_4)_2O . 4Na_2O . 12WO_3 . 25H_2O$$
$$5(NH_4)_2O . 5K_2O . 24WO_3 . 22H_2O$$

(C. r. **120,** 1343; **123,** 180).

Saures überwolframsaures Natriumhyperoxyd $Na_2O_2 . WO_4 . H_2O_2 + (Na_2O_2)_2WO_4 + 7H_2O$. Aus der abgekühlten Lsg. von Natronlauge, H_2O_2 und 1 Mol. $NaWO_4$. Gelbes Salz, wird an der Luft weiss.

$Na_2O_2WO_4 . H_2O_2$. Gelbes Pulver. Sehr unbeständig. Aus 1 Mol. $NaWO_4$, 1½ Mol. NaOH und die 6fach äquivalente Menge H_2O_2.

$K_2O_4 . WO_4 . H_2O$. Explosiv. Aus 1 Mol. KWO_4, 3 Mol. KOH und überschüssigem H_2O_2 (Melikoff und Pissarjewsky, B. **31,** 632).

Chromiwolframat $Cr_2O_3 . 5WO_3$. Braune Kryst., erhalten durch Schmelzen von $K_2Cr_2O_7$ mit WO_3 (Smith, Am. Soc. **15,** 151).

Platinwolframate. Durch Kochen von Natriumwolframat mit Platinchlorid und KOH erhält Gibbs folgende kryst. Verbindungen:

$$10WO_3PtO_2 . 6Na_2O . 28H_2O$$
$$20WO_3PtO_2 . 9Na_2O . 58H_2O$$
$$30WO_3 . 2PtO_2 . 15Na_2O . 89H_2O$$
$$30WO_3PtO_2 . 12Na_2O . 72H_2O$$

(Am. **17,** 73, 167).

Wolframlegirungen.

FeW_2. Silberglänzende, hexagonale Krystalle, von der Härte des Korunds, werden neben einer Grundmasse von der Zusammensetzung FeW_3C_2 auf elektrischem Wege erhalten in der Biermann'schen Metallindustrie, Hannover (B. **26,** 35). — **$2Fe_3C . 3W_2C$.** Kryst. magnetisches Pulver. SG. 13,4. Entsteht neben den einfachen Karbiden im elektrischen Ofen (Williams, C. r. **127,** 410). Sargent (Am. Soc. **22,** 783) erhielt Legirungen von Wo mit Cu, Co, Ni, Cr durch Zusammenschmelzen der betreffenden Oxyde mit Kohle im elektrischen Ofen. — Wird Al mit WO_3 gemischt (nach dem Verfahren Goldschmidt's, siehe beim Chrom) zur Reaktion gebracht, so erhält man bei Ueberschuss von Al folgende Verbindungen: **AlW_2**, Krystalle, unlösl. in Königswasser, aufschliessbar mit Na_2O_2; **Al_3W**, in Königswasser schwierig lösl.; **Al_4W**, blättrige Krystalle, in Königswasser lösl. (L. Guillet, C. r. **132,** 1112).

Baur.

Uran.

i. AG. 239,5; d. AG. 237,7.

Darstellung. 300 g $UCl_4 . 2NaCl$ und 100 g Na werden im verschlossenen Eisencylinder mit lebhaftem Holzfeuer 25 Min. lang erh. Die pulverförmige Masse wird mit Alk. und kaltem Wasser gewaschen. Das Metall war 99,4%ig (Spuren Na). — $UCl_4 . 2NaCl$ wird durch einen Strom von 50 Amp. und 10 Volt zwischen Kohleelektroden in einem Porzellangefäss elektrolysirt, wobei die Stromwärme den Elektrolyt geschmolzen hält. Der erhaltene U-Schwamm ist krystallin. (99,4%ig). — 500 g grünes U_3O_8, erhalten durch Calciniren von reinem Uranylnitrat, und 40 g Zuckerkohle werden 8 Min. lang mit 800 Amp. und 45 Volt im Kohletiegel des elektrischen Ofens geschmolzen. Das erhaltene Metall ist manchmal oxydhaltig (gebrannt) und enthält ca. 0,1 % C, bei längerem Erh. mehr. Die äussere Fläche der Stücke lässt sich affiniren, indem man sie mehrere Stunden im Schmiedeofen in einer Hülle von grünem U_3O_8 erh. Zur Vermeidung der Bildung von gelbem Nitrid ist der Tiegel mit dem Uran von feinpulverigem titanhaltigem Material zu umgeben. Das beste U-Metall, das im elektrischen Ofen dargestellt wurde, bestand aus 99,52 U, 0,005 C, 0,421 Schlacken (Moissan, C. r. **116**, 347; **122**, 1088 und „Der elektr. Ofen“ 1897). — Wird ein Gemenge von UO_2 mit Zuckerkohle auf Rothglut erh. und die Reaktion mittelst einer Zündkirsche aus Hg und BaO_2 eingeleitet, so erhält man Uran mit einem Gehalte von 3 bis 4 % C (Aloy, Bl. [3] **25**, 344). — Pyrophorisches U erhält man durch Dest. von Uranamalgam, welches letztere bei der Elektrolyse einer Uranchlorürlsg. mit Hg-Kathode erfolgt (Férée, Bl. [3] **25**, 622).

Eigenschaften. Rein weiss, ritzt Glas nicht, lässt sich im elektrischen Ofen destilliren, nicht magnetisch, lässt sich feilen, funkt in feiner Vertheilung, karburirt sich mässig, lässt sich härten. Es zersetzt H_2O langsam, gepulvertes Uran verbrennt im O bei 170°, in F mit Feuererscheinung bei gew. T., in Cl bei 180°, in Br bei 210°, in J bei 260°. Mit S entsteht bei 500° schwarzes Sulfid, mit Se verbindet es sich unter Feuererscheinung, mit N liefert es bei 1000° gelbes Nitrid. Mit NH_3 gibt es oberhalb Dunkelrothglut H und ein schwarzes kryst. Pulver (Moissan, Der elektr. Ofen, Berlin **1897**).

AG. Im Uranylnitrat ($UO_2(NO_3)_2 . 6H_2O$) wird N volumetrisch und U als UO_2 bestimmt. Unter Annahme von N = 14,04 ergibt

sich U = 239,4 zwischen den Grenzen: 239,6 und 239,3 (Aloy, C. r. **132,** 551).

Uranmineralien. Uranpecherz und die daraus hergestellten Uransalze, sowie das Metall selbst senden unsichtbare Strahlen (Becquerelstrahlen) aus, welche das Elektroskop entladen, die photographische Platte schwärzen und fast alle Körper in nicht zu dicker Schicht durchdringen (Becquerel, C. r. **122,** 501; Curie, **126,** 1102). Ebenso wirken Bröggerit, Cleveit, Samarskit (K. H. Hofmann, B. **33,** 3126). — Cleveit und Bröggerit enthalten Argon und Helium (Ramsay, Ch. N. **71,** 15; Soc. **67,** 684).

Uran und Sauerstoff.

Urandioxyd UO_2 wird durch Eindampfen von UO_2Cl_2 mit NaCl oder NH_4Cl (stickstoffhaltige Stoffe entstehen hierbei nicht) im Porzellantiegel bei Abschluss der Luft erhalten. SG. 10,95. Durch mehrtägiges Schmelzen von U_3O_8 mit Borax erhält man kryst. UO_2. Bei Gegenwart von ThO_2 entstehen Mischkrystalle (Hillebrandt, Z. anorg. Ch. **3,** 243).

Uransalze, deren Leitfähigkeit und komplexe Ionen vergl. Dittrich (O. **29,** 449).

Uransäure $UO_3 . H_2O$. Violetter amorpher Niederschlag, der aus mit Ae. versetzter wässeriger Uranylacetatlösung an der Luft auskrystallisirt (orthorhombische Prismen). Löst sich in Säuren zu Urano- und Uranylsalzen (Aloy, Bl. [3] **23,** 368).

Diuransäure H_2UO_7. Neutralisationswärme 17,56 Cal. (Pissarjewsky).

Peruransäure H_2UO_5. Bildungswärme: $H_2UO_4 + O = H_2UO_5$ — 6,15 Cal. (Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **24,** 108).

Ueberuransaure Salze werden durch $Al(OH)_3$ in Metallperoxyde und UO_4, durch CO_2 in H_2O_2, Dikarbonate und UO_4 gespalten, PbO_2, MnO_2, Co_2O_3 entwickeln stürmisch O (Melikoff und Pissarjewsky, B. **30,** 2902).

Uran und die Haloide.

$UCl_4 . 2NaCl$. Man erzeugt in einem Rohr aus böhmischem Glase an einem Ende durch Einwirkung von Cl auf Urankarbid UCl_4 und leitet dessen Dämpfe über erh. NaCl, das sich am anderen Ende des Rohres befindet. Grüne, wenig hygroskopische Masse (Moissan l. c.).

$UCl_4 . 2KCl$; $UCl_4 . 2LiCl$; $UBr_4 . 2KBr$; $UBr_4 . 2NaBr$. Werden ebenso wie die Natriumverbindung erhalten (Aloy, Bl. [3] **21,** 266).

$UO_2Cl_2 . 2KCl$ und **$UO_2Cl_2 . 2NaCl$.** Goldgelbe, ohne Zersetzung schmelzbare Stoffe. Durch Einwirkung der Dämpfe von UO_2Cl_2 auf die Alkalichloride.

Chlorwasserstoffuranylchlorid $UO_2Cl_2 . HCl . 2H_2O$. Spiegelnde Krystalle, die sich aus einer ges. salzsauren Lsg. von UO_2Cl_2 bei — 10° abscheiden (Aloy, Bl. [3] **25,** 153).

Zweifachsalzsaures Uranylhydrat $UO_2Cl_2 . 3H_2O = H_4UO_5 . 2HCl$. Gelbgrüne, fluorescirende, schiefwinkelige, zerfliessliche Prismen; 1 Thl. des Salzes lösl. in 0,134 Thln. H_2O bei 18°. Entsteht durch Eindampfen einer Lsg. von UO_2Cl_2 in Wasser und Behandeln des Rückstandes mit starker HCl.

Einfachsalzsaures Uranylhydrat $HUO_3Cl . 2H_2O = H_4UO_5 . HCl$ (Chloruransäure). Platte zitronengelbe Nadeln; durch Erh. der wäss. Lsg. des vorigen Salzes und Abdampfen. Behandelt man eine 5%ige wäss. Lsg. des Salzes mit Ag_2O, so hinterbleibt eine gelbe Lsg. von Uransäure, aus welcher sich allmählich $H_2UO_4 . H_2O$ abscheidet (Mylius und Dietz, B. **34**, 2774).

$UO_4 . NaFl . 5H_2O$. Gelber körniger Niederschlag. Aus $UO_2Fl_2 . NaFl$ durch wässeriges H_2O_2 bei 60—70°.

$K_4U_4Fl_6O_5 . H_2O$. Gelbes Pulver. Aus $UO_2Fl_2 . 3KFl$ durch H_2O_2 (Lordkipanidse, Ж. **32**, 283).

Uran und Schwefel.

$5UO_3 . 2K_2O . H_2S_2$. Gelber Stoff von sauren Eigenschaften, Grundsubstanz des Uranroths. Darstellung: Man leitet durch eine Suspension von Kaliumuranroth in Wasser einen CO_2-Strom. Der S dieser Verbindung wird durch HCl zur Hälfte als H_2S, zur Hälfte als S abgespalten.

Kaliumuranroth $5UO_3 . 2H_2O . HS_2K . 5H_2O$. Darstellung: Eine Lsg. von 5 g kryst. $UO_2(NO_3)_2$ in 100 cc H_2O wird mit 140 cc Kalilauge (11 g KOH in 1 L. H_2O) versetzt, H_2S eingeleitet (wobei der vorige Stoff entsteht), Luft durchgeleitet und mit K_2CO_3 erwärmt. Kryst., lebhaft karminrothes Pulver.

Ammoniumuranroth $5UO_3 . 2(NH_4)_2O . HS_2NH_4 . 4H_2O$. Dunkler gefärbt, weniger beständig als die vorige Verbindung; ebenso erhalten.

Baryumuranroth $5UO_3 . 2BaO . H_2S_2 . 5H_2O$. Karminroth. Beständig gegen CO_2, H_2S, Wasser (Kohlschütter, A. **314**, 311).

$2UO_3 . 3SO_2 . K_2O$. Gelbgrüner Niederschlag; aus einer Lsg. von Uranylsulfit ($UO_2 . SO_3 . 4H_2O = UO_3 . SO_2 . 4H_2O$). Durch Erw. mit viel SO_2 auf dem Wasserbad und Versetzen mit $KHSO_3$.

$4UO_3 . 4SO_2 . 11H_2O$. Goldglänzende Prismen. Man erw. trockenes Uranylsulfit mit einer zur Lsg. nicht hinreichenden Menge SO_2 auf dem Wasserbad.

$4UO_3 . 5SO_2 . K_2O$. Mikrokryst. Tafeln von rhombischem Umriss. Aus Uranylnitrat durch Zusatz von $KHSO_3$ und Lösen des Niederschlages in SO_2 auf dem Wasserbad. Wird durch Wasser gespalten in $2UO_3 . 3SO_2 . H_2O$ und $2UO_3 . 2SO_2 . K_2O . H_2O$, welche sich weiterhin umsetzen zu $3UO_3 . 2SO_2 . K_2O$ (s. d.) und in das gewöhnliche Sulfit $UO_3 . SO_2 . 4H_2O$.

$3UO_3 . 2SO_2 . K_2O$. Dunkelgelbe Nädelchen. Aus dem Filtrat des vorigen durch Erh. auf dem Wasserbad. Auch durch Vermischen von Uranylnitratlsg. mit $KHSO_3$ im Verhältniss 1 Mol. UO_3 zu 6 Mol. $KHSO_3$.

$UO_3 . 2SO_2 . (NH_4)_2O$. Unregelmässige mikrokryst. Täfelchen. Aus Uranylnitratlsg., NH_3 und Einleiten von SO_2 bei längerem Stehen. — Die Uranylsulfite werden als Salze einer kondensirten Schwefligsäure-Uransäure aufgefasst (Kohlschütter, A. **311,** 1).

Uranosulfat $U(SO_4)_2 . 4H_2O$. Blaugrünes, nach dem Waschen mit Alk. und Ae. fast weisses Pulver. Darzustellen durch Zerreiben von Uranooxalat ($U_2(C_2O_4)_4 . 12H_2O$) mit konz. H_2SO_4 und Eingiessen des Breies in Alk. Wird durch Wasser zersetzt. Löst sich in verd. H_2SO_4. In dieser Lsg. ist wahrscheinlich das saure (komplexe) Salz $[U_2(SO_4)_4 . SO_4]H_2$ enthalten.

Diuranosulfat $U_2(SO_4)_4 . 8H_2O$. Dunkelgrüne orthorhombische Tafeln, isomorph mit Thorsulfat. Scheidet sich aus der verd. schwefelsauren Lsg. des vorigen Salzes beim Eindampfen aus. Unlösl. in verd. H_2SO_4; wird von Wasser nur langsam zersetzt. Erhält die verdoppelte Analysenformel wegen systematischer Beziehungen zu den Uranooxalaten.

Kaliumuranosulfat $U(SO_4)_2 . K_2SO_4 . 2H_2O$. Schilfgrüne, silberglänzende, hexagonale Schuppen. Aus der schwefelsauren Lsg. des Uranosulfates auf Zusatz von K_2SO_4 und Eindampfen.

Ammoniumuranosulfat $U(SO_4)_2 . 4(NH_4)_2SO_4 . 3H_2O$. Tiefgrüne, harte, glänzende Pyramiden. Aus der Lsg. von Uranosulfat in konz. Ammoniumsulfatlsg. durch Eindampfen (Kohlschütter, B. **34,** 3628).

Uranylsulfat. Lösungswärme: 5,5 cal. Löslichkeit: 1 Thl. Salz in 5 Thln. Wasser bei 15°. Ueber SG. der wäss. Lsgn. von Uransulfat vergl. Oechsner de Coninck (Bull. Acad. Belg. **1901,** 349).

Uran und Stickstoff.

Urannitrid. Gelb. Aus U und N bei 1000° (Moissan l. c.). Durch Erh. von Uranoxyden mit Mg in N-Atmosphäre. Zusammensetzung: U_3N_4 (Kohlschütter, A. **317,** 158).

$U_{11}N_5O_{25}$. Schwarze Masse. Aus UO_2Cl_2 im NH_3-Strom (Smith, Am. Soc. **17,** 686).

Uranylnitrat leuchtet, in flüss. Luft geworfen, bis es die T. derselben angenommen hat. Beim Erw. leuchtet es von Neuem (Dewar, Becquerel, C. r. **133,** 199). — Löslichkeit in Methyl-, Aethylalkohol, Aceton, Essigsäure vergl. Oechsner de Coninck (C. r. **131,** 1303).

Uran und Kohlenstoff.

Urankarbid C_3U_2. Man erh. 500 g grünes Uranoxyd (aus reinem Uranylnitrat) mit 60 g Zuckerkohle in einem einseitig geschlossenen Kohlerohr im H-Strom (zur Vermeidung von Nitridbildung) 8 Min. lang mit einem Strom von 900 Amp. und 50 Volt. Nach 5 Min. schmilzt das gebildete Karbid. Ueberschüssige, im Karbid gelöste Kohle kryst. beim Erstarren als Graphit aus. — SG. 11,28. Metallisch aussehende Stücke von kryst. Bruch, in der Farbe ähnlich dem Wismuth. Ritzt Quarz; funkt beim Schlag, verbrennt in O bei 370°

mit glänzendem Licht. Reagirt mit S und Se unter Feuererscheinung, N wirkt bei 1100° unter Nitridbildung ein, NH_3 bildet bei Rothglut ein Nitrid. Säuren greifen langsam an. Mit Wasser zersetzt sich das Karbid unter Entwickelung von H, C_2H_2, C_2H_4, CH_4 und $^2/_3$ der Gesammtmenge an flüss., theils gesättigten, theils ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Theorie der Entstehung des Petroleums im Zusammenhang mit vulkanischen Erscheinungen) (Moissan, C. r. **122**, 274 und „Der elektr. Ofen“ 1897).

Uran und Metall.

Kaliumhexauranat $K_2O . 6UO_3 . 10H_2O$. Gelbes, fast unlösl. Pulver aus Kaliumuranylacetat durch Kochen.

Peruranate. $\mathbf{Na_2O . 5UO_3 . 5H_2O}$. Orangegelb. Beim Eindampfen von Natriumuranylacetat (Zehenter, M. **21**, 235).

$\mathbf{Li_2O_2(UO_4)_2 . 8H_2O}$. Aus Lithiumhydroxyd, Uranylnitrat und H_2O_2. Hellgelbe Kryst.

$\mathbf{(BaO_2)_2(UO_4) . 8H_2O}$. Aus dem Na-Salz (vergl. Dammer, Lehrb. **3**, 693) und $BaCl_2$.

$\mathbf{(BaO_2)_2(UO_4) . 9H_2O}$. Aus dem NH_4-Salz und $BaCl_2$.

$\mathbf{(CuO)_2(UO_4) . 10H_2O}$. Aus dem Na-Salz durch doppelte Umsetzung.

$\mathbf{(NiO)_2UO_4}$ und $\mathbf{(PbO)_2UO_4 + PbO . UO_3}$. Aus dem Natriumperuranat durch Nickel- und Bleisalze unter Abspaltung von H_2O_2 (Melikoff und Pissarjewsky, B. **30**, 2902).

Baur.

Radioaktive Stoffe.

Begriff. Stoffe, welche Becquerelstrahlen aussenden, heissen radioaktiv.

Geschichtliches. H. Becquerel entdeckte im Jahre 1896, dass von Präparaten von Uransalzen (Urankaliumsulfat, Urannitrat) Strahlen ausgehen, welche die Luft leitend machen, opake Körper durchdringen, auf die photographische Platte wirken und den Leuchtschirm (Baryumplatincyanür) zum Leuchten erregen (C. r. **122,** 501, 691, 1087). Die Strahlen gehen ebenso von Urankarbid und metallischem Uran aus, wobei auffiel, dass die Intensität derselben dem Gehalt der Präparate an Uran proportional war. Da sich nun herausstellte, dass die Uranmineralien, insbesondere die Pechblende, stärker radioaktiv sind, als ihrem Urangehalt entspricht (S. Curie, C. r. **126,** 1102), so schloss man, dass in der Pechblende ein weiteres unbekanntes Element enthalten sein müsse, dem ebenso, aber in stärkerem Maasse wie dem Uran, die Eigenschaft zukäme, Becquerelstrahlen auszusenden. Von diesem Gesichtspunkt aus unternahm man analytische Verarbeitungen der Pechblende, an denen sich namentlich P. und S. Curie (C. r. **127,** 177, 1216; **129,** 761; **131,** 382), Giesel (Wied. Ann. **69,** 91; B. **33,** 3569), Debierne (C. r. **129,** 594; **130,** 906), K. A. Hofmann und Strauss (B. **33,** 3126; **34,** 9, 407, 907, 3033, 3970) betheiligten. Es erwies sich, dass die Fällungen der Pechblende, welche bezw. das Wismuth, Baryum, Thor, Blei enthielten, hervorragend radioaktiv sind. Die Intensität der Strahlung liess sich durch Fraktionirung dieser Fällungen steigern. Daher nahm man in denselben neue Elemente an, welche als die Träger der Radioaktivität aufgefasst wurden. Die Elemente erhielten bezw. die Namen Polonium, Radium (Curie), Aktinium (Debierne), Radioblei (Hofmann). Von diesen konnten bis jetzt Polonium und Aktinium durch chemische Merkmale nicht charakterisirt werden; zwar erhielt Marckwald (B. **35,** 2285) durch Einstellen eines Stäbchens von Wismuth in eine radioaktive Wismuthchloridlösung einen metallischen Niederschlag auf diesem, der vielleicht ein neues Element, nämlich Polonium, ist; andererseits ergab sich, dass die Radioaktivität der radioaktiven Wismuthsalze (im Gegensatz zum Radium) mit der Zeit fast verschwindet (Giesel, Wied. Ann. **69,** 91; B. **34,** 3776). Ebenso verhalten sich die radioaktiven Cerit-

ytteriterden, welche aus uranhaltigen Mineralien (Bröggerit, Cleveit etc.) abgeschieden werden (Hofmann und Strauss, B. **33**, 3126).

Ueber Radium und Radioblei s. u. — Ausser den Uranmineralien (Pechblende, Uranglimmer, Bröggerit, Cleveit, Samarskit) sind nur noch die thorhaltigen Mineralien und die Thorpräparate radioaktiv (G. C. Schmidt, Wied. Ann. **65**, 41). Eine Ausnahme macht Laranskit (Afanasjew, Ber. russ. Ges. **32**, 603). Die Strahlen des Thors sind von denen des Urans (und Radiums) in Bezug auf das Durchdringungsvermögen einigermaassen verschieden, auch wird die Wirkung auf das Elektroskop beim Thor durch einen Luftstrom beeinflusst, nicht dagegen beim Uran (Rutherford, Phil. Mag. **49**, 1).

Physikalische Eigenschaften der Becquerelstrahlen. Ausser den Eingangs erwähnten haben die Becquerelstrahlen folgende Eigenschaften: da die Becquerelstrahlen die Luft ionisiren, so üben sie ähnliche Wirkungen aus wie das ultraviolette Licht, beeinflussen z. B. die Funkenentladung einer Influenzmaschine (Elster und Geitel, Wied. Ann. **69**, 673). Die Becquerelstrahlen sind weder brechbar, noch polarisirbar; sie sind im magnetischen und elektrischen Felde zum Theil ablenkbar, zum Theil nicht (Giesel, Wied. Ann. **69**, 834; Becquerel, C. r. **130**). Die ersteren ähneln den Kathodenstrahlen, die letzteren den Röntgenstrahlen. Die ablenkbaren Strahlen sind als ausgeschleuderte, negativ geladene Elektronen aufzufassen, die nicht ablenkbaren als Stosswellen; die Geschwindigkeit der ablenkbaren ergibt sich zu $1,6 \times 10^6$ cm/sec. (Becquerel, C. r. **130**, 809), der Grössenordnung nach übereinstimmend mit den bei Kathodenstrahlen gefundenen Zahlen.

Induzirte und künstliche Radioaktivität. Die von den permanent radioaktiven Stoffen (Uran-, Thor-, Radiumverbindungen) ausgesandten Becquerelstrahlen ertheilen den Körpern, welche davon getroffen werden, die Fähigkeit, selbst Becquerelstrahlen auszusenden (P. und S. Curie, C. r. **129**, 714). So können Metalle, Luft, Wasser etc. radioaktiv werden. Doch erlischt diese „induzirte“ Wirksamkeit mit der Zeit. Im Vakuum findet keine Induktion statt (Curie und Debierne, C. r. **132**, 548, 768). Das aus krystallisirtem Baryumradiumchlorid durch Erh. ausgetriebene Wasser ist stark aktiv (Giesel). Wird ein durch Thoroxyd aktiv gemachter Platindraht mit konz. HCl behandelt und diese abgeraucht, so zeigt sich der Rückstand radioaktiv (Rutherford, Phil. Mag. **49**, 161). Ebenso lässt sich Baryumsulfat radioaktiv erhalten, wenn eine Lsg. eines radioaktiven Salzes, z. B. eines Uransalzes, mit $BaCl_2$ und H_2SO_4 versetzt wird (Giesel, B. **33**, 3569; Becquerel, C. r. **131**, 137; Debierne, C. r. **131**, 333). Auch Knochenkohle entzieht einer Uransalzlsg. ihre Radioaktivität (Giesel). Hierher gehört wohl auch, dass Uranoxalat durch fraktionirte Krystallisation in aktivere und weniger aktive Antheile zerlegt werden kann, wobei die ersten Krystalle jeweils die aktivsten sind (Crookes, Proc. Roy. Soc. **66**, 409; Hofmann und Strauss, B. **33**, 3126). Mit der Zeit geht diese vermehrte (induzirte) Aktivität wieder zurück, während die weniger aktiven Fraktionen die verlorene Aktivität allmählich wiedergewinnen (Becquerel, C. r. **133**, 977).

Die atmosphärische Luft hat die Eigenschaft, negativ geladene Körper beliebiger Art vorübergehend radioaktiv zu machen. Um dies zu zeigen, setzt man einen auf ca. 100 Volt geladenen isolirten Draht einige Zeit der freien Luft aus, reibt ihn darauf mit einem Wattebausch ab und verascht den letzteren. Die erhaltene Asche ist dann radioaktiv (Elster und Geitel, Physik. Ztschr. **2**, 590). Man kann danach sagen, dass die permanent radioaktiven Stoffe sich so verhalten wie negativ geladene Körper, die der Luft ausgesetzt werden.

Radium.

Darstellung. Man verarbeitet die Sodafällungen der Mutterlaugen der Urannitratfabrikation („Sodarückstände"), welche neben Arsensäure und einigen seltenen Säuren, Kupferoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Eisenoxyd, Kalk und Baryt als Karbonate enthalten, auf Baryumchlorid. Aus ½ Tonne Rückstände erhielt S. Curie (C. r. **129**, 761) 2 kg radioaktives $BaCl_2$. Dieses wird fraktionirter Kryst. und fraktionirter Fällung mit Alk. unterzogen, wobei das Radiumchlorid sich in den Fällungen anreichert.

Das AG. des Radiums, bestimmt durch Chlorbestimmung des wasserfreien Radiumchlorides, ergab sich im Mittel zu 225, welcher Werth wahrscheinlich auf eine Einheit genau ist (S. Curie, C. r. **135**, 161). Danach ist das Radium (Ra) das höhere Homologe des Ba und gehört in die Reihe des Urans und Thoriums.

Spektrum. Das Funkenspektrum des Ra besteht aus folgenden Linien: λ **4826**, 4727, 4699, 4692, **4683**, 4642, 4627, **4533**, 4458, **4436**, 4364, **4340**, **3814**, **3649** (die fettgedruckten λ sind die Hauptlinien) (Demarçay, C. r. **129**, 717; Runge, Ann. d. Phys., Neue Folge **2**, 742).

Radioaktivität. Die besten Radiumpräparate sind 50000- bis 100000mal aktiver als Uran. Um Ra spektroskopisch nachzuweisen, ist eine mindestens 50mal so starke Radioaktivität nöthig, als die des metallischen Urans. — Das durch Kryst. aus der Lsg. abgeschiedene Chlorid, sowie das ausgefällte Sulfat oder Karbonat erlangen erst nach einigen Tagen ihre volle Aktivität. Die Lösung des Chlorides ist kurz nach der Auflösung stark aktiv, schwächt sich aber allmählich ab. Die daraus abgeschiedenen Krystalle gewinnen die Aktivität allmählich wieder (Giesel, Wied. Ann. **69**, 91). — Ein Theil der Radiumstrahlen vermag noch centimeterdicke Metallplatten zu durchdringen; der andere Theil der Strahlen wird schon von dünnen Blechen absorbirt. — Die photographische Platte wird in nächster Nähe momentan, in 1 m Entfernung nach tagelanger Exposition geschwärzt. — Beim Erh. oder Abkühlen behalten die Radiumpräparate ihre Aktivität bei (Curie).

Phosphorescenz. Radiumchlorid und -bromid phosphoresciren. An feuchter Luft zerfliessen sie und hören dann auf zu leuchten. Nach der Entwässerung phosphoresciren sie wieder. Ausserdem er-

regen Radiumpräparate Glas, Wasser, Petroleum, Sidotblende (ZnS), Flussspath, Doppelspath, Diamant, Baryumplatincyanür, und viele Salze, sowie den Glaskörper des menschlichen Auges zur Phosphorescenz (Giesel, Becquerel, C. r. **129**, 912; Himstedt, Physik. Ztschr. **2**, 476).

Chemische und physiologische Wirkungen. Radiumpräparate ozonisiren die Luft (Curie, C. r. **129**, 823), färben Glas und Papier, bräunen den Leuchtschirm ähnlich wie Röntgenstrahlen, bringen in Steinsalz, Bromkalium, Kaliumsulfat Färbungen hervor ähnlich denen, die von Kathodenstrahlen erzeugt werden (Giesel, Verh. d. d. phys. Ges. II, 5. Jan. **1900**; Goldstein, Sitzber. d. Berl. Akad., 21. Febr. **1901**), erzeugen auf dem lebenden Pflanzenblatt Chlorose und auf der menschlichen Haut Entzündungen (Walkhoff, Photogr. Rundschau, Okt. **1900**; Giesel, B. **33**, 3570).

Radioblei.

(Vergl. K. B. Hofmann und Strauss, B. **33**, 3126; **34**, 8, 907, 3033, 3970.)

Vorkommen. Radioblei findet sich im Bröggerit, Cleveit, Uranpecherz, Aloit, Samarskit aus Norwegen, Uranglimmer, Euxenit von Hitteroë, nicht dagegen im Aeschynit vom Ural.

Darstellung. Entweder aus Bröggerit oder den Sodarückständen der Uransalzfabrikation. Das Radioblei geht bei der Verarbeitung dieser Materialien in die Bleifällungen. Vom Blei kann das Radioblei auf zwei Arten getrennt werden. Entweder dadurch, dass die Chloride in Salzsäure gelöst werden und die Lsg. fraktionirt kryst. wird, wobei Bleichlorid auskryst. und Radioblei in Lsg. bleibt, oder dadurch, dass 100 g der Chloride mit 500 ccm 15%iger Kochsalzlsg. und 1 ccm rauchender HCl erh. und dann erkalten gelassen werden, wobei fast alles Chlorblei ausfällt. Mit dem in Lsg. gebliebenen Salze wird die Operation wiederholt, nachdem es als Sulfid ausgefällt worden. Schliesslich raucht man das reine Radiobleichlorid mit H_2SO_4 und etwas HNO_3 ab und erh. das mit verd. H_2SO_4 ausgewaschene Sulfat einige Stunden auf dunkle Rothglut; über ein weiteres Darstellungsverfahren vergl. Hofmann und Wölfl, B. **35**, 1493.

Das AG. (vorläufige Bestimmung) wird durch die Analyse des Sulfates bestimmt. Man schmilzt das Sulfat mit Soda bei 400°, laugt mit Wasser aus und bestimmt im Filtr. die Schwefelsäure. Gefunden: 171,96 für das zweiwerthige Atom. Demnach erweist sich das Radioblei als das höhere Homologe des Zinns.

Eigenschaften. Das Radioblei zeigt annähernd das analytische Verhalten des Bleis. Das Sulfat wird durch kochende Sodalsg. schwieriger zersetzt als Bleisulfat, das Chromat wird durch Erwärmen mit verd. H_2SO_4 nicht zersetzt (zum Unterschied von Pb), das Chlorid wird in 3%ig salzsaurer Lsg. von H_2S nicht gefällt (dagegen das Pb).

Aus der Lsg. des Sulfates in Kalilauge fällt durch Bromwasser rostfarbenes Superoxyd. Im Funkenspektrum soll sich eine charakteristische violette Linie finden.

Radioaktivität. Die Radiobleipräparate sind konstant aktiv. Ihre Wirkung auf das Elektroskop ist schwächer, als die der Radiumpräparate. Das Radiobleisulfat phosphorescirt (Giesel, B. **34,** 3772). Die Phosphorescenz klingt ab und kann durch Bestrahlung mit Kathodenstrahlen wiederbelebt werden. Vielleicht erstreckt sich die Wiederbelebung auch auf die Becquerelstrahlung (Hofmann und Strauss, B. **34,** 8).

Literatur. P. und S. Curie, Les nouvelles Substances radioactives et les rayons qu'elles émettent (Paris 1900). — F. Giesel, Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen (Stuttgart 1902 in der Sammlung Ahrens, Bd. 7, Heft 1). — E. Strauss, Ueber radioaktive Substanzen (Chem. Zeitschr. **1,** 694).

Baur.

Vanadium.

i. AG. 51,2; d. AG. 50,8.

Vorkommen. Demarçay (C. r. **130,** 90—91; Ch. C. **1900,** I, 400) fand spektralanalytisch V in der Asche der Fichte, Weinrebe, Eiche, Pappel, Weissbuche und Weisstanne. — Die Schlackendecke eines aus luxemburgischen Minetten erblasenen, manganfreien Roheisens enthielt 2,56% Vanadinsäure (L. Blum, Stahl u. Eisen **20,** 393—394; Ch. C. **1900,** I, 1155). — H. L. Robinson (Ch. N. **70,** 199; Z. anorg. Ch. **8,** 239) fand in 100 g Aetznatron des Handels 0,0376 g V_2O_5 = 0,0211 g V. — Aus der Asche von 2 t Anthracitkohlen von Yauli in Peru wurden 8 kg Vanadinsäure gewonnen. Die Asche enthielt bis 38% Vanadinsäure (B. H. Z. **1895,** 361; Ch. C. **1895,** II, 945). — Auch in argentinischen Kohlen wurde V gefunden (Torrico y Meca, Boletin de Minas **1894;** B. H. Z. **1895,** 361; Ch. C. **1895,** II, 945). — In den Kohlen von Yauli in Peru (Torrico y Meca, B. H. Z. **1895,** 361; Z. anorg. Ch. **14,** 311). — In norwegischem und schwedischem Rutil (Hasselberg, Bihang Vet. Akad. Handl. **22,** Abth. 1, Nr. 7, Stockholm 1897; Z. anorg. Ch. **18,** 85; Ch. C. **1898,** II, 1068). — St. Claire Deville fand in 100 g des Rutils von St. Yrieux 0,323 V, ausserdem im Beauxit, in vielen Thonen, im Cerit von Bastnaes, im Kryolith, Smaragd u. s. w. (A. ch. [3] **41;** C. r. **49,** 210—310; Ch. N. **76,** 137; Ch. C. **1897,** II, 1111—1112). — In den salzigen Ausblühungen frisch verwendeter Ziegel als Natriumvanadat, $Na_2O \cdot 3V_2O_5$ bis zu 30% V_2O_5. — Auch im Rutil und Cerit ist V nachgewiesen worden (Stolba, Thonind. Ztg. **1877,** Nr. 46 u. 53, **1879,** Nr. 5; B. H. Z. **55,** 325—326; Ch. C. **1897,** I, 121). — Mourlot (C. r. **117,** 546—548; Z. anorg. Ch. **3,** 481 u. **5,** 86) fand in Steinkohle 0,24%, in der Asche dieser Kohle 38,5% Vanadinsäure. — Vanadit, Endlichit, $3(PbO)_3V_2O_5 + PbCl_2 = 3Pb_3V_2O_8 + PbCl_2$ enthielt 17,66 und 18,94% V_2O_5 (V. Goldschmidt, Z. Krystall. **32,** 561—578; Ch. C. **1900,** II, 349). — In den Vereinigten Staaten von Nordamerika sehr verbreitet. Bis 0,08% in mehr basischen, SiO_2-ärmeren Eruptiv- und metamorphen Gesteinen, fehlt aber zum Theil ganz in SiO_2-reichen Gesteinen. CaO und Sandstein enthalten nur wenig V (Hillebrand, Am. J. Science, Silliman [4] **6,** 209—216; Ch. C. **1899,** I, 449—450).

Vanadinit. Einige rothe Vanadinite verlieren im Tageslicht ihre Farbe (E. Weinschenk, Z. anorg. Ch. **12**, 377/378).

Darstellung. Durch Reduktion der Oxyde mittelst Al-Pulver (Goldschmidt, Elektrochem. Ztschr. **4**, 494; Ch. Soc. Ind. **17** [1898] 543—545).

Elektrolytische Darstellung. Eine Lsg. von Vanadinsäureanhydrid V_2O_5 wird mit überschüssigem NaOH gekocht, mit überschüssiger Salzsäure versetzt und bei etwa 80° mit 1,88 Volt und 18 bis 20 Amp. auf den Quadratfuss elektrolysirt. — Bei anderen Stromdichten bilden sich neben dem Metall amorphe Niederschläge eines rothbraunen Oxyds. Die Lsg. enthält am besten 1 Unze V auf die Gallone. Als Anode dient C, als Kathode Pt (Sherard Cowper-Coles, Inst. of Mining and Metallurgy, 15. März **1899**; Ch. N. **79**, 147—148; Ch. C. **1899**, I, 965).

Eigenschaften. V vermehrt die Zugfestigkeit von Fe, Cu und Al (Sherard Cowper-Coles, Inst. of Mining and Metallurgy, 15. März 1899; Ch. N. **79**, 147—148; Ch. C. **1899**, I, 965). — Wahrscheinlichstes Atomgewicht ist 51,4 (T. W. Richards, Am. **20**, 543; Z. anorg. Ch. **19**, 342).

Reaktionen. KCNS gibt mit Vanadinsäure und ihren Salzen noch in einer Verd. 1:12000 eine intensiv blaue Lsg. Gibt man zu CN.SK-Lsg. etwas Ammoniumvanadatpulver und einen Tropfen H_2SO_4, so wird die Lsg. gelb, bei 5—10 Tropfen himmelblau. Im Speichel kann das Rhodan direkt auf diese Weise nachgewiesen werden, die Färbung hat aber einen etwas grünlichen Schimmer und ist durch Eiweiss getrübt. Im Serum müssen die Eiweisskörper zuerst durch $ZnSO_4$ abgeschieden werden; dasselbe gilt von der Milch. Zum guten Gelingen der Reaktion in thierischen Flüssigkeiten ist eine möglichst vollkommene Reinigung nöthig. — Umgekehrt kann man Vanadinsäure oder ihre Salze in Lsgn. von 1:5000 leicht mit CN.SK nachweisen, indem man in die Lsg. einige Krystalle CN.SK und dann H_2SO_4 zugibt, bis die anfangs gelbliche Lsg. in Blau übergeht (Ellram, Sitzungsbericht Naturforsch.-Ges. Univ. Dorpat **1895**, 28; Ch. Z. **20**, Rep. 153 bis 154; Ch. C. **1896**, II, 211).

Vanadin und Sauerstoff.

Vanadinoxyd V_2O wird erst bei 1000 Amp. und 70 Volt im elektrischen Ofen reduzirt, das entstandene Produkt enthält 25% C (C. r. **116**, 1225; Z. anorg. Ch. **11**, 301).

Vanadinhydroxyd aus Vanadylchlorid mit Natriumamalgam im H-Strom und Fällung durch NH_3 (Locke und Edwards, Am. **20**, 594; Z. anorg. Ch. **19**, 378).

Vanadintetroxyd V_2O_4 aus Vanadinsesquioxyd mit Hydroxylamin: $V_2O_3 + NH_3O = V_2O_4 + NH_3$ (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **11**, 111; Ch. C. **1896**, I, 20; L'Orosi, **18**, 253—262).

Reindarstellung von Vanadinsäure. 100 g Ammoniumvanadat des Handels werden in verd. H_2SO_4 ($2H_2SO_4 : 1H_2O$) gelöst, filtrirt, das Filtrat wird theilweise mit NH_3 neutralisirt, durch H_2S As, Cu, Mo und Bi gefällt. Ein Theil der Lsg. wird durch NH_3 alkalisch gemacht, durch H_2S Fe, Zn, TiO_2, Al_2O_3 u. s. w. gefällt. Der andere Theil wird zur Entfernung des H_2S im CO_2-Strom gekocht, nach dem Abkühlen mit NH_3 unter Zusatz von NH_4NO_3 und etwas HNO_3 neutralisirt und H_3PO_4 durch Molybdänlsg. gefällt. Die rückständige Lsg. wird mit $KClO_3$ oxydirt, mit NH_3 stark alkalisch gemacht, NH_4Cl im Ueberschuss hinzugesetzt und die Flüss. abgekühlt, wobei sich Ammoniummetavanadat niederschlägt, welches mit starker NH_4Cl-Lsg. so lange gewaschen wird, bis man keine H_2SO_4-Reaktion mehr erkennen kann. Nach dem Trocknen bei 110° erh. man das Vanadat im Porzellantiegel 2 Stunden lang im Gasmuffelofen bei starker Rothglut. — Zur Prüfung auf Reinheit wird eine abgewogene Menge in H_2SO_4 gelöst, mit SO_2 reduzirt, die überschüssige SO_2 im CO_2-Strom verjagt, die Lsg. mit H_2O verd. und mit $KMnO_4$ titrirt (Pope, Trans. Am. Inst. Min. Ing., California Meeting; B. H. Z. **58**, 556—557; Ch. C. **1900**, I, 56).

Vanadinpentoxyd V_2O_5. 3,75 g V_2O_5 werden mit 7,5 g konz. H_2SO_4 und 60 g H_2O gemischt, Zn im Ueberschuss hinzugesetzt und nach Beendigung des Aufbrausens filtr. 4 ccm dieser Lsg., mit 600 ccm H_2O verd., dienen als ein vortrefflicher photographischer Entwickler. Ist derselbe unwirksam geworden, so genügt ein Zusatz von Zn und H_2SO_4, um ihn wieder gebrauchsfähig zu machen (Apoth.-Ztg. **14**, 661; Ch. C. **1900**, I, 684).

Vanadinsäure bezw. V_2O_5 wird durch HBr oder HJ zu Vanadintetraoxyd reduzirt und diese Thatsache zur volumetrischen Bestimmung des V angewandt (Ph. E. Browning, Z. anorg. Ch. **13**, 113—116 Ch. C. **1896**, II, 863—864).

Vanadinsäure stört die Reaktion des Nachweises der Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd (Werther, J. pr. Ch. **83**, 195; C. Reichard, Z. anal. Ch. **40**, 577—586; Ch. C. **1901**, II, 1179).

Vanadin und Chlor.

Vanadintrichlorid $VCl_3 + 6\,H_2O$. Vanadinsäureanhydrid wird wiederholt mit konz. HCl unter Umrühren und Erw. auf dem Wasserbad unter Zugabe von etwas Oxalsäure behandelt. Die Lsg. wird mittelst des elektrischen Stromes reduzirt. Als Anode dient ein C-Stäbchen, als Kathode ein Pt-Blech, als Diaphragma ein mit HCl gefüllter Thonzylinder. Die Endfarbe der Reaktion ist grün, wenn die Lsg. sehr sauer, braungelb, wenn sie wenig sauer war. Bei ganz oder fast neutralen Lsgn. entsteht ein grüner Niederschlag. Zweckmässig wendet man stark saure Lsgn. an und unterbricht, sobald die Flüss. rein grün erscheint und die Reaktionen des Vanadinsesquioxyds zeigt. Die nöthigenfalls konz. Lsg. wird mit Eis und NaCl unter Sättigen mit HCl-Gas gekühlt. Den kryst. grünen Niederschlag saugt man ab und behandelt

das eingeengte Filtr. von Neuem mit HCl. Die Krystalle streicht man auf Thonteller, löst das trockene Pulver in sehr wenig H_2O, leitet unter Kühlung durch Eis und NaCl nochmals HCl-Gas ein. Kryst., pistaziengrünes, an der Luft zu einer braungelben Flüss. zerfliessendes Pulver. Konz. Lsgn. sind braungelb, verdünntere mehr oder weniger hellgelb, bei Luftzutritt tritt Blaufärbung ein. Auf Zusatz von konz. HCl wird die braune oder gelbe Farbe grün. Saure oder wässerige Lsgn. behalten in einer CO_2-Atmosphäre im zugeschmolzenen Glasrohr monatelang ihre ursprüngliche Farbe. Festes Vanadintrichlorid bleibt in mit CaO getrockneter Luft lange Zeit unverändert, ist sehr llösl. in Alk. Die Lsg. wirkt sehr energisch reduzirend, mit Aetzalkalien entsteht ein flockiger grüner Niederschlag, der durch O-Absorption braun wird. Mit $AgNO_3$ entsteht ein aus Ag und AgCl bestehender grauer Niederschlag, die filtr. Lsg. ist durch das entstandene Bioxydsalz blau gefärbt. Das Salz verliert nur einen geringen Theil des Krystallwassers beim Stehen über H_2SO_4, bei 100° entweicht viel H_2O, das aber ohne Zersetzung des Salzes nicht völlig ausgetrieben werden kann (A. Piccini und N. Brizzi, Z. anorg. Ch. **19**, 394—397; Ch. C. **1899**, I, 663).

Vanadintrichlorid $VCl_3 + 6H_2O$ kryst. in rhombischen Krystallen, ist sehr hygroskopisch. Auf Zusatz von KCl in konz. Lsg. entstehen grüne Krystalle, wahrscheinlich $KVCl_4$ (Locke und Edwards, Am. **20**, 594; Z. anorg. Ch. 379; Ch. C. **1898**, II, 627—628).

$2VO_2 . 3H_2O . 4HCl$, von Berzelius durch Einwirkung konz. HCl auf Vanadinsäure erhalten, entsteht wahrscheinlich auch beim Ueberleiten gasförmiger HCl über vanadinsaures Natron bei gelinder Hitze (E. F. Smith und J. G. Hibbs, Z. anorg. Ch. **7**, 41—42; Ch. C. **1894**, II, 549).

Vanadin und Brom.

Vanadintribromid $VBr_3 + 6H_2O$. Vanadinsäureanhydrid wird in konz. HBr gelöst, das Br verjagt und die Lsg. in demselben Apparat, wie beim Chlorid angegeben, elektrolysirt. Die reduzirte, grüne, nöthigenfalls konz. Lsg. wird mit starker HBr versetzt. Man lässt im Exsiccator über CaO und H_2SO_4 kryst. Grünes, hygroskopisches, krystallin. Pulver. Wässerige Lsgn. sind braun bis gelb, die sauren grünen Lsgn. werden an der Luft allmählich blau. Alkoholische Lsgn. sind grün (A. Piccini und N. Brizzi, Z. anorg. Ch. **19**, 398; Ch. C. **1899**, I, 663).

$VBr_3 + 6H_2O$ kryst. leicht. Ist leicht zersetzbar (Locke und Edwards, Am. **60**, 594; Z. anorg. Ch. 379; Ch. C. **1898**, II, 628).

Vanadin und Jod.

Vanadintrijodid $VJ_3 + 6H_2O$. Darstellung analog dem Trichlorid. Die durch den elektrischen Strom vollständig reduzirte Lsg. wird mit rauchender HJ versetzt und im Exsiccator über CaO und H_2SO_4 konz. Es entstehen, namentlich bei Eiskühlung, in sehr konz. und viel HJ enthaltenden Lsgn. kleine grüne, zerfliessliche nadelförmige Krystalle.

die man auch durch Einleiten von HJ-Gas in die Lsg. erhält. Die Krystalle bilden an der Luft eine braune Flüss., sind lösl. in Alk. (A. Piccini und N. Brizzi, Z. anorg. Ch. **19**, 399—400; Ch. C. **1899**, I, 663).

Vanadin und Fluor.

Kaliumvanadinfluorid hat die Konstitution: $(VFl_6)K_3$ (Werner, Z. anorg. Ch. **9**, 386).

Kaliumvanadinoxyfluorid hat die Konstitution: $\left(V{}^{O}_{Fl_5}\right)K_2$ (Werner, Z. anorg. Ch. **9**, 386).

Kaliumvanadindioxyfluorid ist nach P. Melikoff und P. Kasanezky (Z. anorg. Ch. **28**, 242—254; Ch. C. **1901**, II, 1148—1149) als Kaliumsalz einer Fluorvanadinsäure $(KO)_2 : V \vdots (F)_3$ aufzufassen.

Ammoniumvanadinoxyfluorid hat die Konstitutionen: $\left(V{}^{O}_{Fl_5}\right)(NH_4)_2$ und $\left(V{}^{O_2}_{Fl_4}\right)(NH_4)_3$ (Werner, Z. anorg. Ch. **9**, 386).

Ammoniumvanadindioxyfluorid $VOF_2 . 3NH_4F$ hat nach P. Melikoff und P. Kasanezky die Struktur: $(NH_4O)_2 : V : (F)_2 . (F_2NH_4)$ (Z. anorg. Ch. **28**, 242—254; Ch. C. **1901**, II, 1149).

$\mathbf{(NH_4)_5 . V_4FO_{21} + 3H_2O}$. Gelbe, rhombische Tafeln (P. Melikoff und P. Kasanezky, Z. anorg. Ch. 28, 242—254; Ch. C. **1901**, II, 1149).

Zinkvanadiumoxyfluoride haben nach Werner (Z. anorg. Ch. **9**, 386) die Konstitution:

$$\left(\begin{matrix} O_2 \\ VFl_3 \\ OH_2 \end{matrix}\right)Zn \; 6\,aq.$$

Vanadin und Schwefel.

Vanadinsulfat $VSO_4 + 7H_2O$ entsteht durch elektrolytische Reduktion der schwefelsauren Lsg. von Vanadinsäureanhydrid. Beim Eindampfen der violettblauen Flüss. im Vakuum über H_2SO_4 entstehen monokline, violettazurblaue Krystalle, die an der Luft ihre Farbe ändern und allen Glanz verlieren (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **19**, 204—205). Die Lsgn. in H_2O absorbiren sehr energisch O (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **19**, 204—205; Ch. C. **1899**, I, 472).

Vanadinkaliumsulfat $VSO_4K_2SO_4 + 6H_2O$. Darstellung analog dem Ammoniumsalz. In H_2O leichter lösl. als dieses (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **19**, 205; Ch. C. **1899**, I, 472).

Vanadinammoniumsulfat $VSO_4 . (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ entsteht durch Elektrolyse der Vanadinsulfatlsg., der man $(NH_4)_2SO_4$ im Verhältniss $V_2O_5 : 2(NH_4)_2SO_4$ zugesetzt hat. Aus der violettblauen Flüss. scheiden sich

im Vakuum schön amethystblaue monokline Krystalle aus. Sehr leicht oxydirbar (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **19**, 205). Die Lsgn. in H_2O absorbiren sehr energisch O (Ch. C. **1899**, I, 472).

Vanadinthalliumalaun $V_2O_3 . 3SO_3 + Tl_2O . SO_3 + 24H_2O$. Eine bestimmte Quantität Vanadinsäureanhydrid wird mit H_2O, das H_2SO_4 im Verhältniss $V : SO_3$ enthält, auf dem Wasserbad behandelt und durch SO_2 in Lsg. gebracht. Nach Verjagen der überschüssigen SO_2 wird die filtr. blaue Lsg. mit dem negativen Pol reduzirt. Zu der grün gewordenen Flüss. fügt man eine konz. kochende Thallosulfatlsg. im Verhältniss $Tl : V$, filtr. in der Wärme und lässt im Vakuum über H_2SO_4 stehen. Reguläre, durchsichtige, stark rothviolette Krystalle mit Glasglanz. Ziemlich lösl. in kaltem H_2O, llösl. in warmem. Die Lsgn. sind je nach der Konz. grün, gelblichgrün und gelb. Die Farbe der gepulverten Krystalle ist violett. Dieselben verändern sich langsam an der Luft. Bei gew. T. verlieren sie über H_2SO_4 einen Theil des H_2O, im Dampfschrank in 5 Stunden 26,7% H_2O. Bei 230° werden sie H_2O-frei, hinterlassen einen gelbgrünen Rückstand. SG. bei 4° = 2,342 (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **13**, 443—444; Ch. C. **1897**, I, 223).

Vanadinkaliumalaun $V_2O_3 . 3SO_3 + K_2O . SO_3 + 24H_2O$. Darstellung analog dem Rubidiumalaun. Reguläre, durchsichtige, grünlichviolette Krystalle, äusserst leicht schmelzbar, Glasglanz. In H_2O sehr llösl., kryst. nur bei 0—10° aus der dicken, syrupösen Flüss., welche manchmal zu einer teigartigen, grünen, glänzenden Masse erstarrt, in der man kleine violette Krystalle erkennt. Dieselben schmelzen bei ca. 20° in ihrem H_2O; ihr Pulver ist violett und wird grünlichgelb, wenn es alles H_2O verloren hat. Die Krystalle verändern sich bei niedriger T. sehr langsam an der Luft. Ueber H_2SO_4 verlieren sie nach und nach einen Theil des H_2O, bei 100° in 12 Stunden ca. 35%, bei 230° werden sie H_2O-frei. Verd. Lsgn. sind gelb, konz. braungelb, stark konz. grün. SG. bei 4° = 1,782 (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **13**, 441—443; Ch. C. **1897**, I, 223).

Vanadiumnatriumalaun $V_2O_3 . 3SO_3 + Na_2O . SO_3 + 24H_2O$ entsteht analog dem Kalialaun. Aus der elektrolytisch erhaltenen grünen, im Vakuum über H_2SO_4 bis zur Syrupkonsistenz eingedampften Flüss. scheiden sich, nach langem Stehen bei 0°, oktaëdrische, Kubusflächen zeigende Krystalle aus, die sogleich schmelzen, wenn die äussere T. nicht sehr niedrig ist. Auf Filtrirpapier entsteht eine grüne Flüss., welche sofort aufgesogen wird, während in der Mitte ein weisses oder schwach grünes Pulver (Na_2SO_4) zurückbleibt. Um analysenreine Krystalle zu erhalten, muss man die von der Mutterlauge befreiten Krystalle in einem vollständig trockenen und mit einer Mischung von Schnee und NaCl abgekühlten Behälter abpressen. Die Krystalle sind schon bei + 9° in ihrem Krystallwasser geschmolzen (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **13**, 444—445).

Vanadincäsiumalaun $V_2O_3 . (SO_3)_3 + Cs_2O . SO_3 + 24H_2O$ wird analog dem Rb-Alaun dargestellt. Reguläre, blass-rubinrothe bis amethystviolette Krystalle, welche durchscheinend oder halbdurchscheinend

und zerbrechlich sind. In kaltem H_2O wlösl., in heissem H_2O mit gelber oder braungelber Farbe leichter lösl. An der Luft wenig veränderlich; bei 100° verlieren die Krystalle H_2O, werden bei 230° wasserfrei, wobei sie eine grüne Farbe annehmen, sie erleiden bei 300° tiefgehende Zersetzung. SG. bei 4° = 2,033 (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **11**, 113; Ch. C. **1897**, I, 223).

Vanadinrubidiumalaun $(V_2O_3)(SO_3)_3 + Rb_2O . SO_3 + 24 H_2O$. Man behandelt Vanadinsäureanhydrid mit H_2O, welches H_2SO_4 im Verhältniss $V : SO_3$ enthält. Die Lsg. wird auf dem Wasserbad unter Zugabe von SO_2 vervollständigt; zur filtr. blauen Flüss. wird dann die berechnete Menge Rb_2SO_4 gesetzt und die Lsg. durch den negativen Pol, wie beim Vanadiumammoniumalaun, zersetzt, wobei Grünfärbung eintritt. Reguläre, durchsichtige, blauviolette Krystalle, schwerer lösl. als der NH_4-Alaun. Konz. Lsgn. sind grün, die verd. gelb oder braungelb und werden erst auf Zusatz von Säuren grün. Die Mutterlaugen werden leicht blau. An der Luft etwas mehr veränderlich als der NH_4-Alaun. Bei 100° verliert er H_2O, wird gelblichgrün, bei 230° ist er wasserfrei, über 300° erleidet er tiefgehende Zersetzung. Der wasserfreie Alaun ist in H_2O unlösl. SG. bei 4° = 1,915 (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **11**, 112; L'Orosi **18**, 253—262; Ch. C. **1896**, I, 20; Ch. C. **1897**, I, 223).

Vanadinammoniumalaun $V_2O_3 3 SO_3 + (NH_4)_2O . SO_3 + 24 H_2O$. 5—10 g reines metavanadinsaures Ammonium werden mit H_2SO_4 angerührt $(3 H_2SO_4 : 2 (NH_4)VO_3)$, mit 100—200 ccm einer ges. Lsg. von SO_2 behandelt und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt. Wenn fast die ganze Substanz gelöst ist, wird die Lsg. auf dem Wasserbad erh., um die SO_2 zu verjagen, die blau gewordene Flüss. mit H_2O auf das ursprüngliche Vol. gebracht, filtr. und mit dem negativen Pol von zehn neben einander geschalteten Elementen der sogenannten „italienischen Säule" reduzirt. Nach 30—40 Stunden ist die Lsg. rein grün. Man filtr. und bringt im Vakuum zur Kryst. Reguläre, violette, durchsichtige Krystalle. Llösl. in H_2O, konz. Lsgn. sind chromgrün, beim Verd. mit H_2O werden sie grünlichbraungelb, braungelb, hellgelb. Die Krystalle verwittern an der Luft, bei 230° werden sie unter Abgabe ihres H_2O gelblichgrün und sind dann unlösl. in H_2O. Oberhalb 300° tritt Zersetzung ein, schliesslich bleibt Vanadinsäureanhydrid zurück. SG. bei 4° = 1,687 (A. Piccini, Z. anorg. Ch. **11**, 107; L'Orosi **18**, 253—262; Ch. Ch. **1896**, I, 19—20; **1897**, I, 223).

1 L. H_2O löst g Vanadinalaune bei 25°:

M^{III}		M^{I} = Na	K	NH_4	Tl	Rb	Cs
Vd	Wasserfreies Salz	—	—	316,9	256	57,9	7,7
	Wasserhaltiges Salz	—	—	785	433,1	99,3	13,1

(Locke, Am. **26**, 166—185; Ch. C. **1901**, II, 756).

Schmelzpunkt der Vanadinalaune:

	$M^{III} = V$
$M^{I} = Na$	9^0
K	20^0
Tl	48^0
NH_4	45^0
Rb	64^0
Cs	82^0

(Locke, Am. **26,** 166—185; Ch. C. **1901,** II, 757).

Vanadin und Stickstoff.

$VO_5N_4H_{13} = VO_3H(NH_3O)_2(NH_3)_2$ entsteht aus 100 ccm bei 5 ° mit NH_3 ges. starken NH_3-Wasser, 10 g Hydroxylaminchlorhydrat und Zufügen von 3 g Ammoniummetavanadinat unter Eiskühlung (K. A. Hofmann und V. Kohlschütter, Z. anorg. Ch. **16,** 470—471).

$VO_6N_3H_{10}$ (K. A. Hofmann und V. Kohlschütter, Z. anorg. Ch. **16,** 470).

$VO_6N_5H_{16}$ (K. A. Hofmann und V. Kohlschütter, Z. anorg. Ch. **16,** 470).

Vanadin und Kohlenstoff.

Vanadinkarbid CV erhielt Moissan (C. r. **122,** 1297; Z. anorg. Ch. **14,** 174; Ch. C. **1896,** II, 233—234) durch Erh. von Vanadinsäureanhydrid und Zuckerkohle mit einem Strom von 900 Amp. und 50 Volt während 9—10 Min. Schön kryst. Verbindung, ritzt Glas, liefert mit Cl bei 500 ° ein leicht flüchtiges, flüssiges Chlorid; SG. ist 5,36. Ein 4,4—5,3 % C enthaltendes V erhielt Moissan durch Erh. von 182 g Vanadinsäureanhydrid mit 60 g C in einer Kohle-Röhre im H-Strom mittelst eines Stromes von 1000 Amp. und 60 Volt. Das so erhaltene Metall hat gleiche Eigenschaften wie das nach Roscoe dargestellte V. — SG. bei 20 ° = 5,8.

V-haltige Rückstände werden mit HNO_3 digerirt, zur Trockne gedampft, der Rückstand mit H_2O aufgenommen, das Filtr. eingedampft, der Rückstand mit NH_3 behandelt. Das so gewonnene Ammoniumvanadat wird mit HNO_3 zur Trockne gedampft, erh., die Vanadinsäure durch Ueberführung in Vanadylchlorid gereinigt und letzteres durch H_2O zersetzt. Gut getrocknete Vanadinsäure wird im Verhältniss 182 : 60 mit Zuckerkohle gemischt, im elektrischen Ofen 5 Min. bei 900 Amp. und 50 Volt erh. Die so erhaltene Schmelze enthält 10—16 % C. Durch sehr rasches, intensives Erh. des Gemisches in einem lebhaften H-Strom kann der C-Gehalt bis auf 4,4 % herabgedrückt werden. — Weisse Farbe, glänzender, metallischer Bruch, verändert sich nicht an der Luft. SG. = 5,8 bei 20 °. Es verbrennt bei Rothglut in Cl und

in O, verbindet sich leicht mit N. HCl wirkt weder in der Kälte noch in der Wärme, kochende H_2SO_4 greift nur langsam an.

Bei längerem Erh. als 5 Min. entsteht im elektrischen Ofen ein **Vanadinkarbid** CV, das bei etwas höherer T. als Mo schmilzt und sich verflüchtigt. Metallisches Aussehen, kryst. in schönen, glänzenden Kryställchen, ritzt Quarz mit Leichtigkeit, SG. = 5,36. Cl greift bei über 500° an, in O verbrennt es bei Rothglut, ebenso wirken N und NH_3. HCl und H_2SO_4 greifen nicht an, HNO_3 schon in der Kälte (H. Moissan, C. r. **122,** 1297; Z. anorg. Ch. **14,** 222—223).

Kaliumvanadiumcyanid $K_3V(CN)_6$ entsteht aus Vanadiumtrichlorid auf Zusatz von konz. KCN-Lsg. Aus der weinrothen Lsg. fällt Alk. das Salz. In H_2O-Lsg. sehr unbeständig. Beim Kochen mit Alkalien fällt Vanadihydroxyd. Mit neutralen Metallsalzlsgn. entstehen gefärbte Doppelsalze (mit Ferrosalzen rothbraune, mit Cd- und Cu-Salzen gelbe, mit Ni-Salzen purpurfarbene, mit Mn-Salzen grüngelbe Niederschläge). Ag- und Mercurisalze werden reduzirt (Locke und Edwards, Am. **20,** 594; Z. anorg. Ch. **19,** 379; Ch. C. **1898,** II, 628).

Vanadinsulfocyanat stellt eine grüne syrupöse Masse dar, aus der sich keine Krystalle abscheiden. Es wird aus Vanadiumsesquioxysulfat und Rhodanbaryum erhalten (A. Cioci, Z. anorg. Ch. **19,** 316).

Kaliumvanadinsulfocyanat $V(SCN)_3 . 3KSCN + 4H_2O$. Vanadinsäure wird mit H_2SO_4 im Verhältniss $V : SO_3$ zusammengerührt, SO_2 hinzugefügt, die überschüssige SO_2 auf dem Wasserbad verjagt und die Flüss. mit dem negativen Pol so lange reduzirt, bis sie grün wird und mit KOH einen grünen Niederschlag gibt. Nach Zugabe der berechneten Menge KSCN wird auf dem Wasserbad eingedampft, die Masse mit 95% Alk. extrahirt, die Lsg. eingedampft und nochmals mit Alk. extrahirt. Beim Umkryst. aus H_2O erhält man lebhaft rothe Krystalle mit wechselnden Reflexen, das Pulver ist dunkelroth. Beim Trocknen über H_2SO_4 oder vorsichtigem Erh. auf 100° wird es wasserfrei, bei 110° fängt es an, sich unter Aufblähen zu zersetzen, nachher schmilzt es, nach dem Glühen bleibt eine schwarze, grösstentheils aus mehr oder weniger reduzirter Vanadinsäure bestehende Masse zurück. Das Salz löst sich sehr leicht in H_2O, die anfangs braunrothe Lsg. wird mit der Zeit grün. Es löst sich in Alk. mit grüner Farbe, ebenso, aber wenig, in Aether. Mit NH_3 geben die Lsgn. ebenso wie mit den Hydraten und Karbonaten der Alkalien und alkalischen Erden und mit $(NH_4)_2S$ einen bald braun werdenden Niederschlag von $V(OH)_3$. Mg-, Zn-, Cd-, Mn-, Co- und Ni-Salze geben keine Fällung. Nach dem Ansäuern mit HCl färben Fe_2O_3-Salze die Lsg. blutroth, die Färbung wird von Aether aufgenommen. Mit $CuSO_4$ entsteht ein schwarzer, mit Mercuronitrat ein grauer Niederschlag; beide werden nach einiger Zeit weiss. Mit Bleiacetat entsteht nach längerer Zeit eine weisse Fällung, mit $AgNO_3$ eine rothbraune, die nachher violett und grau und durch NH_3 schwarz wird (A. Cioci, Z. anorg. Ch. **19,** 308—311; Ch. C. **1899,** I, 518—519).

Natriumvanadiumsulfocyanat $V(SCN)_3 . 3NaSCN + 12H_2O$. Zu einer schwefelsauren Lsg. von Vanadinsesquioxyd fügt man die berechnete Menge NaSCN, das aus NH_4SCN und NaOH dargestellt wird.

Nach der Extraktion mit Alk. wird das Doppelsalz aus H_2O umkryst. — Grosse granatrothe krystallin. Tafeln oder Blättchen, die ein schönes wechselndes Farbenspiel zeigen. Die Tafeln kryst. aus äusserst konz., die Blättchen aus syrupdicken, übersättigten Lsgn. Beim Pulverisiren wird das sehr hygroskopische Salz teigig. Bei 100° oder im Vakuum wird es H_2O-frei, ockerartig. Es schmilzt bei 68° in seinem Krystallwasser. Bei 110° zersetzt es sich wie das Kalisalz. Sein Verhalten ist dem letzteren analog (A. Cioci, Z. anorg. Ch. **19,** 313—314; Ch. C. **1899,** I, 519).

Ammoniumvanadinsulfocyanat $V(SCN)_3 3NH_4 . SCN + 4H_2O$. Darstellung analog dem Kaliumsalz. Dunkelgrüne, fast schwarze Krystalle mit wechselndem Farbenspiel. Das Pulver ist blutroth. Ueber H_2SO_4 im Exsiccator wird es wasserfrei, ockerartig. Ueber 100° verhält es sich wie das Kaliumsalz. In H_2O mit rothbrauner Farbe äusserst llösl., die Farbe der Lsg. wird grün, beim Erh. wieder rothbraun. Die Lsgn. entwickeln mit Alkali NH_3, es entsteht hierbei bald braun werdendes $V(OH)_3$. Mit den anderen Reagentien verhalten sich die Lsgn. wie die des Kaliumsalzes (A. Cioci, Z. anorg. Ch. **19,** 311—312; Ch. C. **1899,** I, 519).

Kaliumvanadinrhodanid $K_3VCNS + 4H_2O$. Darstellung analog dem Cyanid. Die grüne Lsg. hält sich nur bei Gegenwart von überschüssigem KSCN (Locke und Edwards, Am. **20,** 594; Z. anorg. Ch. **19,** 379; Ch. C. **1898,** II, 628).

Vanadin und Kalium.

Kaliumpervanadat KVO_4. Aequivalente Mengen Ammoniummetavanadat und KOH werden in H_2O gelöst, bis zum völligen Verjagen des NH_3 erh. und eingedampft. Das auskryst. Kaliummetavanadat, KVO_3, wird in H_2SO_4-haltigem H_2O_2 gelöst. Durch Alk. fällt das Salz als leichter, mikrokrystallin. Niederschlag:

$$KOH + (NH_4)VO_3 = KVO_3 + NH_3 + H_2O;$$
$$KVO_3 + H_2O_2 = KVO_4 + H_2O$$

(Anton Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 290—292; Ch. C. **1898,** I, 983).

Kaliumpyropervanadat $3K_2O_2VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$. Ges. wässerige Lsg. von Kaliumpervanadat wird mit wässerigem H_2O_2 und KOH im Verhältniss $1KVO_4 : 3KOH$ allmählich versetzt, bis die Flüss. gelb geworden. Aus der Lsg. fallen nach einiger Zeit gelbe Krystalle aus. Stark verd. Lsgn. dampft man auf dem Wasserbad unter Zusatz einer geringen Menge von wässerigem H_2O_2 ein. Sehr beständig, schwer lösl. in H_2O (bei 19° in 100 g H_2O nur 0,855 g). Die wässerige Lsg. entwickelt beim Erw. O. Gegen konz. und verd. H_2SO_4 verhält sich das Salz wie das Ammoniumsalz. Rhombische Prismen. — Molekularformel nach P. Melikoff und L. Pissarjewsky (Z. anorg. Ch. **19,** 408—409):

3 O—OK
|
KO—O—V<(O|O)
|
O + 4 KO—V(=O)<(O)(O) + $4H_2O$.
|
KO—O—V<(O|O)
|
O—OK

Kaliumpyropervanadat + Kaliumhyperoxyd $(KOO)_4 \equiv V_2O_5 + 3^1/_2 H_2O$ entsteht beim Lösen von $3K_2O_2VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$ in H_2O_2 unter Zugabe von KOH

(auf $3K_2O_2 . VO_4 + 2KVO_4 + 2H_2O : 4$—5 KOH),

Abkühlen auf 0° und Zufügen von H_2O_2, bis die Lsg. schmutzig-grün geworden. Wenn durch H_2O_2 keine Farbenveränderung mehr eintritt, wird mit nicht über 2 Vol. Alk. ein flockiger Niederschlag von schmutziggrünem Schimmer gefällt, welcher auf einem abgekühlten Trichter abgesaugt, mit kaltem Alk., Ae. ausgewaschen und auf eine abgekühlte Thonplatte gebracht wird. Nicht krystallin. Substanz, Molekularformel:

$(KO—O)_2 = V<(O|O)$
|
O $+ 3^1/_2 H_2O$,
|
$(KO—O)_2 = V<(O|O)$

ziemlich llösl. in H_2O, wobei langsam O entweicht. Aus der Lsg. entstehen nach langem Stehen Krystalle von $3K_2O_2V_4 + 2KVO_4 + 2H_2O$. Beim Erw. verpuffend. — Bei gew. T. dargestellt bildet das Salz einen gelblichen, flockigen Niederschlag mit grünlichem Schimmer mit etwas weniger O. Molekularformel dieser Verbindung:

KO—O \ / O
V<(O|O)
KO—O / |
O $+ 2H_2O$.
|
KO—O—V<(O|O)
/
KO

$2K_2O . 3V_2O_5 + 4(2Na_2O . 3V_2O_5) + 35H_2O$ entsteht durch Umsetzen einer kalt ges. Lsg. von $^8/_5$-vanadinsaurem Natron mit KCl. Rothe, schief-prismatische Säulen, verwitternd (K. Friedheim, Z. anorg. Ch. 5, 441).

$2(2K_2O . 3V_2O_5) + 3(2Na_2O . 3V_2O_5) + 30H_2O$. Die Schmelze von 31,8 g Na_2CO_3 und 54,7 g V_2O_5 ($Na_2O : V_2O_5 = 1:1$) wurde in H_2O gelöst, hierzu die äquimolekulare Menge $NaH_2PO_4 + H_2O$ (82,8 g) gefügt und stark konz. Nach dem Auflösen in H_2O wird die ziemlich konz. Lsg. mit KCl umgesetzt. Rothes mikrokrystallin. Pulver (Karl Friedheim, Z. anorg. Ch. 5, 442).

$7K_2O . 12V_2O_5 . P_2O_5 + 26H_2O$
$13K_2O . 22V_2O_5 . 2P_2O_5 + 58H_2O$
$15K_2O . 25V_2O_5 . 2P_2O_5 + 76H_2O$
$3K_2O . 2V_2O_5 . 2P_2O_5 + 5H_2O$
$9K_2O . 5V_2O_5 . 5P_2O_5 + 17H_2O$
$19K_2O . 9V_2O_5 . 9P_2O_5 + 22H_2O$
$11K_2O . 2V_2O_5 . 7P_2O_5 + 22H_2O$
$22K_2O . 7V_2O_5 . 10P_2O_5 + 43H_2O$
$2K_2O . P_2O_5 . V_2O_5$
$5K_2O . 4V_2O_5 . P_2O_5$
$25K_2O . 17V_2O_5 . 6P_2O_5$
$13K_2O . 2P_2O_5 . 22V_2O_5 + 58H_2O$
$15K_2O . 2P_2O_5 . 25V_2O_5 + 76H_2O$
$16K_2O . 27V_2O_5 . 2P_2O_5 + 57H_2O$
$6K_2O . 11V_2O_5 . P_2O_5 + 33H_2O$
$7K_2O . 13V_2O_5 . P_2O_5 + 38H_2O$
$18KVO_3 + 2K_2HPO_4 + 16KH_2PO_4$
$4KVO_3 + 4K_2HPO_4 + 10KH_2PO_4$
$14KVO_3 + 10K_2HPO_4 + 10KH_2PO_4$
$4KVO_3 + KH_2PO_4$
$17KVO_3 + 2K_2HPO_4 + 4KH_2PO_4$
$3(K_2O . V_2O_5) + K_2O . P_2O_5 + 3H_2O$

Die Verbindung $K_2O . V_2O_5 . P_2O_5 + H_2O$ hat die Konstitution:

$$O = P \begin{cases} OK \\ OV_2 \\ OH. \end{cases}$$

Die Verbindung $K_2O . 2V_2O_5 . P_2O_5$ hat die Konstitution:

$$O = P \begin{cases} OK \\ OVO_2 \\ OVO_2 \end{cases}$$

Die Verbindung $2K_2O . V_2O_5 . P_2O_5$ hat die Konstitution:

$$O = P \begin{cases} OK \\ OK \\ OVO_2 \end{cases}$$

(Friedheim, Z. anorg. Ch. 5, 445 ff.).

Vanadin und Natrium.

Natriumpervanadat $NaVO_4$ entsteht analog dem Kaliumsalz. Bei Gegenwart von zu geringen Mengen Säure tritt Zersetzung ein, die gelbe Lsg. wird unter Entwickelung von O und Abscheidung eines flockig-voluminösen Niederschlags farblos. Die mit Alk. gefällten, mit Alk. ausgewaschenen Krystalle geben leicht O ab.

$$NaOH + (NH_4)VO_3 = NaVO_3 + NH_3 + H_2O;$$
$$NaVO_3 + H_2O_2 = NaVO_4 + H_2O$$

(Anton Scheurer, Z. anorg. Ch. 16, 292—294; Ch. C. 1898, I, 983).

$^{7}/_{4}$**-vanadinsaures Natron** $4Na_2O . 7V_2O_5 + 33H_2O$ entsteht aus der Schmelze von 6,36 g Na_2CO_3 und 10,9 g V_2O_5 auf Zusatz von 16,56 g $NaH_2PO_4 + H_2O$ ($NaVO_3 : NaH_2PO_4 = 1 : 1$). Rothe rhomboëdrische Krystalle (K. Friedheim, Z. anorg. Ch. **5**, 443).

$^{8}/_{5}$**-vanadinsaures Natron** $5Na_2O . 8V_2O_5 + 39H_2O$ erhielt Karl Friedheim (Z. anorg. Ch. **5**, 441) durch Schmelzen von 52 g Na_2CO_3 mit 91,2 g V_2O_5 ($Na_2O : V_2O_5 = 1 : 1$), Lösen der Schmelze in H_2O und Zugeben von 102 g metaphosphorsaurem Natron. Die gelbe Lsg. wird beim Einengen gelbroth, aus ihr scheiden sich nach Konz. über konz. H_2SO_4 rothe Krystalle aus.

Natriumsulfovanadat $Na_3VOS_3 + 3H_2O$. Aus Natriumvanadat und H_2S beim Erh. in einem Porzellanschiffchen mit H_2S auf 500—700° (Locke und Edwards, Am. **20**, 594; Z. anorg. Ch. **19**, 379; Am. **20**, 373—376; Ch. C. **1898**, II, 173).

$\mathbf{Na_4V_2O_2S_5}$ entsteht analog wie $Na_3VOS_3 + 3H_2O$ bei Anwendung von Natriumpyrovanadat. Schmilzt leicht zu einer dunklen, braunen Flüss., erstarrt zu einer dem $KMnO_4$ ähnlichen krystallin. Masse. An der Luft erh. entzündlich. Sehr hygroskopisch, die Lsg. in H_2O zersetzt sich sehr schnell (Locke und Edwards, Am. **20**, 594; Z. anorg. Ch. **19**, 379; Am. **20**, 373—376; Ch. C. **1898**, II, 173).

Vanadin und Lithium.

Lithiumpervanadat $LiVO_4$. 1 Gewichtstheil Li_2CO_3 und 2 Gewichtstheile Ammoniummetavanadat werden analog, wie beim Kaliumsalz angegeben, behandelt. Der durch Alk. erhaltene gelbe, flockige Niederschlag wird mit Alk. nachgewaschen.

$$Li_2CO_3 + 2(NH_4)VO_3 = 2LiVO_3 + (NH_4)_2CO_3;$$
$$LiVO_3 + H_2O_2 = LiVO_4 + H_2O$$

(Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16**, 295—296; Ch. C. **1898**, I, 983).

Vanadin und Ammonium.

Ammoniumpervanadat $NH_4 . VO_4$. Eine ges. Lsg. von Ammoniummetavanadat in H_2O_2-Wasser wird mit Alk. versetzt. Gelber, flockiger Niederschlag:

$$(NH_4)VO_3 + H_2O_2 = (NH_4)VO_4 + H_2O$$

(Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16**, 294—295; Ch. C. **1898**, I, 983).

Pyropervanadinsaures Ammoniumhyperoxyd $(NH_4)_4V_2O_{11} + 2H_2O$. Ammoniummetavanadat wird in wässeriger H_2O_2-Lsg. gelöst und NH_3 zugesetzt, bis die Lsg. deutlich nach NH_3 riecht. Aus der gelben Flüss. fällt Alk. eine feine, krystallin. Masse, die filtr., mit Alk. und Ae. ausgewaschen wird. Gelbes krystallin. Pulver aus rhombischen Prismen. Riecht nicht nach NH_3, wohl aber die wässerige Lsg. Im trockenen Zustand einige Stunden ohne Veränderung haltbar. Mit konz. H_2SO_4 entsteht ozonisirter O, mit verd. H_2O_2. Molekularformel:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad ONH_4 \\ \qquad\qquad\quad\;\, | \quad\;\; /O \\ NH_4 . O{-}O{-}V\langle \quad\; | \\ \qquad\qquad\quad\;\, | \quad\;\; \backslash O \\ \qquad\qquad\quad\;\; O \qquad\qquad + 2H_2O. \\ \qquad\qquad\quad\;\, | \quad\;\; /O \\ \quad NH_4 . O{-}OV\langle \quad\; | \\ \qquad\qquad\quad\;\, | \quad\;\; \backslash O \\ \qquad\qquad\quad ONH_4 \end{array}$$

Mit $BaCl_2$ entsteht ein in H_2O unlösl. Niederschlag, mit $AgNO_3$ ein gelber, der sich schon bei niedriger T. unter O-Abgabe zersetzt (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **19,** 406—408).

Vanadin und Calcium.

Calciumvanadat $Ca(VO_3)_2 + 3H_2O$. Hellgelbe Nadeln, die beim Versetzen einer Ammoniummetavanadatlsg. mit $CaCl_2$ und Ausfällen mit Alk. entstehen (Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 304; Ch. C. **1898,** I, 983).

Calciumpervanadat $Ca(VO_4)_2$. Eine ges. Lsg. von Ammoniummetavanadat in angesäuertem H_2O_2-Wasser wird mit $CaCl_2$ versetzt. Auf Zusatz von Alk. fällt ein gelber, mikrokrystallin. Niederschlag:

$$CaCl_2 + 2(NH_4)VO_4 = 2NH_4Cl + Ca(VO_4)_2$$

(Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 298—299; Ch. C. **1898,** I, 983).

Vanadin und Strontium.

Strontiumpervanadat $Sr(VO_4)_2$. Eine ges. Lsg. von Ammoniumpervanadat versetzt man mit $SrCl_2$. Nach einigem Stehen fällt ein gelber, flockiger Niederschlag aus:

$$SrCl_2 + 2(NH_4)VO_4 = 2NH_4Cl + Sr(VO_4)_2$$

(Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 296—298; Ch. C. **1898,** I, 983).

Strontiumtetravanadat $SrV_4O_{11} + 9H_2O$ fällt aus beim Zusatz von Alk. zu dem Filtr. des Strontiumpervanadatniederschlages. Orangegelbe, schöne rhombische Blättchen. Nach dem Abfiltriren kryst. das Salz nach einigem Stehen in grösseren, schönen, ziegelrothen Krystallen ohne abspaltbaren O-Gehalt (Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 297, 303—304; Ch. C. **1898,** I, 983).

Vanadin und Baryum.

Baryumpervanadat $Ba(VO_4)_2$. Eine ges. Lsg. von käuflichem Ammoniummetavanadat in schwefelsäurefreiem H_2O_2 mit 30—33 Vol.-% versetzt man mit einer $BaCl_2$-Lsg.:

$$(NH_4)VO_3 + H_2O_2 = (NH_4)VO_4 + H_2O;$$
$$2(NH_4)VO_3 + BaCl_2 = Ba(VO_4)_2 + 2NH_4Cl.$$

Schöner, schwerer, amorpher, gelber Niederschlag (Anton Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 288—290; Ch. C. **1898,** I, 983).

Vanadin und Kadmium.

Kadmiumpervanadat $Cd(VO_4)_2$. Eine konz. Lsg. von 2 Thln. Ammoniummetavanadat und 1 Thl. $CdSO_4$ wird mit H_2SO_4-haltigem H_2O_2 versetzt. Nach einigem Stehen fällt ein schöner, gelber, mikrokrystallin. Niederschlag, der mit H_2O_2-Wasser gewaschen wird (Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 302; Ch. C. **1898,** I, 983—984).

Chlorkadmiumvanadinit $3Cd_3(VO_4)_2 . CdCl_2$. — 50 g $CdCl_2$, 4 g Kadmiumkarbonat, 1,4 g Vanadinsäure werden geschmolzen. Beim Abkühlen kryst. hexagonale Prismen. Llösl. in verd. Säuren, schmilzt bei Rothglut unter Entweichen von $CdCl_2$. SG. bei $15^0 = 5{,}264$ (A. de Schulten, Bl. [3] **23,** 159—160; Ch. C. **1900,** I, 755).

Bromkadmiumvanadinit $3Cd_3(VO_4)_2 . CdBr_2$ entsteht analog wie Chlorkadmiumvanadinit. Hexagonale Prismen. SG. bei $15^0 = 5{,}456$ (A. de Schulten, Bl. [3] **23,** 159—160).

Jodkadmiumvanadinit $3Cd_3(VO_4)_2 . CdJ_2$ entsteht anscheinend beim Schmelzen von Kadmiumkarbonat mit Vanadinsäureanhydrid und einem grossen Ueberschuss von CdJ_2, konnte jedoch nicht rein erhalten werden (A. de Schulten, Bl. [3] **23,** 159—160).

Vanadin und Blei.

Bleipervanadat $Pb(VO_4)_2$. Eine ges. Lsg. von Ammoniumpervanadat wird mit Bleiacetat versetzt. (Das zur Herstellung des Ammoniumpervanadats verwendete H_2O_2 muss H_2SO_4-frei sein.) Gelber, schwerer, amorpher Niederschlag:

$$Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2(NH_4)VO_4 = Pb(VO_4)_2 + 2NH_4(C_2H_3O_2)$$

(Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 299—300; Ch. C. **1898,** I, 983).

Vanadin und Silber.

Silberpervanadat $AgVO_4$. Darstellung analog dem Bleisalz. Das H_2O_2 muss HCl-frei sein:

$$(NH_4)VO_4 + AgNO_3 = AgVO_4 + (NH_4)NO_3$$

(Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 300—301; Ch. C. **1898,** I, 983).

Vanadin und Mangan.

Manganvanadat $Mn(VO_3)_2$, Ammoniummetavanadatlsg. wird mit $MnSO_4$ versetzt, der rothbraune Niederschlag längere Zeit im Kochen erhalten. Rothbraune, sechsseitige Plättchen (Arthur Scheurer, Z. anorg. Ch. **16,** 304; Ch. C. **1898,** I, 984).

Legirungen.

Vanadinkupfer erhielt Moissan (Z. anorg. Ch. **14,** 174; Ch. C. **1896,** II, 234) durch Erh. von CuO mit Vanadinsäureanhydrid und C. 5%iges Vanadinkupfer lässt sich schmieden, feilen, ist härter als Cu.

Vanadinsilber existirt nach Moissan nicht (Z. anorg. Ch. **14,** 174; Ch. C. **1896,** II, 234).

Vanadinaluminium erhielt Moissan (Z. anorg. Ch. **14,** 474; Ch. C. **1896,** II, 234) durch Eintragen einer Mischung von Vanadinsäure und Al-Feile in geschmolzenes Al. Die Legirung ist schmiedbar.

Vanadineisen erhielt Moissan (Z. anorg. Ch. **14,** 174; Ch. C. **1896,** II, 233—234) durch Erh. von Fe_2O_3 mit Vanadinsäureanhydrid und C. Die Legirung enthielt 18,16 % V, 72,96 % Fe, 8,35 % C.

Nass.

Tantal.

i. AG. 183; d. AG. 181,6.

Vorkommen. Kolumbit von Wakefield, N.-H., enthielt 78,04 % $Ta_2O_5 + Nb_2O_5 + TiO_2$, 0,24 % $WO_3 + SnO_2$, 0,48 % U_3O_8, 5,22 % Fe_2O_3, 6,42 % FeO, 0,02 % CaO, 8,96 % MnO, 1,22 % H_2O (M. E. Pennington, Am. Soc. **18,** 38—67; Ch. C. **1896,** I, 537). — Nikrolith von Skogböle enthielt 72,16 % Ta_2O_5 (Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar **21,** 639—640; Z. Kryst. **34,** 692; Ch. C. **1901,** II, 946). — Samarskit vom Ural (SG. bei 14° = 5,899) enthielt 11,18 % Ta_2O_5, Niobit von Nordcarolina (SG. bei 14° = 7,314) 68,15 % Ta_2O_5, Santalit von Finnland (SG. bei 14° = 6,211) 23,97 % Ta_2O_5 (K. v. Chrustschoff, Verh. Russ. mineral. Ges. **31,** 412—417; Z. Kryst. **26,** 335—336; Ch. C. **1896,** II, 360).

Darstellung. Aus dem Oxyd durch Al-Pulver (H. Goldschmidt und Cl. Vautin, Ch. Soc. Ind. **17** [1898] 543—545).

Wahrscheinlichstes AG. ist 183,0 (T. W. Richards, Am. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342).

Tantal und Sauerstoff.

Tantaltetroxyd Ta_2O_4. Tantaloxyd und metallisches Mg werden im Verhältniss 1 : 5 in einer Röhre aus böhmischem Glas erh. Bei verhältnissmässig hoher T. tritt eine heftige Reaktion ein, welche einige Minuten lang anhält. Nach dem Abkühlen wird das Produkt mit verd. HCl behandelt (HNO_3 und H_2SO_4 sind ohne Einwirkung). Bräunlichschwarz. — Gibt nach der Einwirkung von Cl unter Erw. ein weisses, sehr flüchtiges, mit H_2O sich zersetzendes Sublimat. — Bei Anwendung von Al-Pulver und Tantaloxyd tritt die Reaktion bei niedriger T. ein, die ganze Masse geräth ins Glühen. Das erhaltene Produkt enthält 6,86—10,42 % Al. — Mit Zn trat augenscheinlich keine Reduktion ein. — Das beim Erh. von Tantaloxyd und Mg-Pulver im H-Strome erhaltene Produkt war bräunlichschwarz, enthielt 3,5 % Mg (E. F. Smith und Ph. Maas, Z. anorg. Ch. **7,** 98—99). — Tantaloxyd wird durch HCl- oder HBr-Gas nicht verändert (l. c. 97; Ch. C. **1894,** II, 583 bis 584).

Tantalsäure verhält sich beim Erh. mit Tetrachlorkohlenstoff im Glasrohr sowohl unter 400° als bei der Erweichungs-T. des Glases indifferent, sie färbte sich nur gelb und erweichte (Delafontaine und C. E. Lineb arger, Am. Soc. **18,** 532—536; Ch. C. **1896,** II, 236).

Uebertantalsäure $HTaO_4 + nH_2O$. Erhalten durch Zersetzung des Kaliumsalzes durch verd. H_2SO_4. Der weisse, pulverartige Niederschlag wird abfiltr., mit Alk., dann mit Ae. gewaschen und getrocknet. Molekularformel:

$$\mathrm{HO{-}Ta}\!\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown O\end{matrix}\quad \text{(Ta}=\text{O)}$$

Nur beim Erw. entsteht mit verd. H_2SO_4 H_2O_2; konz. H_2SO_4 entwickelt ozonisirten O. Beständiger als Ueberniobsäure (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **20,** 345—346).

Uebertantalsaures Natrium $Na_3TaO_8 + H_2O$. 1 Thl. Natriumhexatantalat ($Na_8Ta_6O_{19} + 25H_2O$) wird in 2%igem H_2O_2 unter Erw. gelöst, hierzu eine Lsg. von 26 Thln. NaOH gesetzt, abfiltr., zum Filtr. fast die doppelte Menge des berechneten H_2O_2 gegeben, mit Eis gekühlt und mit dem gleichen Vol. Alk. gefällt. Mit Alk., dann mit Ae. nachzuwaschen. Weisses, amorphes, schwer in H_2O lösl. Pulver. Molekularformel:

$$\begin{matrix}\mathrm{NaO{-}O}\diagdown \\ \mathrm{NaO{-}O{-}} \\ \mathrm{NaO{-}O}\diagup\end{matrix}\mathrm{Ta}\!\begin{matrix}\diagup O \\ | \\ \diagdown O\end{matrix} + H_2O.$$

Die Lsg. in H_2O entwickelt beim Erw. O; verd. H_2SO_4 entwickelt H_2O_2, konz. stark ozonisirten O (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **20,** 348—349).

Uebertantalsaures Natrium $NaTaO_4 + NaO.TaO_4 + 13H_2O$. 1,5 g Natriumhexatantalat werden in 30 ccm 2%igem H_2O_2 gelöst, auf dem Wasserbad bei leichter Erw. zur Trockne gedampft, der Rückstand in H_2O gelöst, filtr., zum Filtr. einige Tropfen 2%iger H_2O_2-Lsg. gefügt und mit dem gleichen Vol. Alk. gefällt. Mit verd., dann abs. Alk., endlich mit Ae. nachzuwaschen. Weisses, amorphes Pulver, mit verd. H_2SO_4 entsteht H_2O_2. Molekularformel:

$$\mathrm{NaO{-}Ta}\!\begin{matrix}\diagup O \\ | \\ \diagdown O\end{matrix}\ (\text{Ta}=\text{O}) + \mathrm{NaO{-}O{-}Ta}\!\begin{matrix}\diagup O \\ | \\ \diagdown O\end{matrix}\ (\text{Ta}=\text{O})$$

(P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **20,** 349—350).

Uebertantalsaures Kalium $K_3TaO_8 + \frac{1}{2}H_2O$. 1 g Ta_2O_5 wird mit 2—3 g KOH im Silbertiegel geschmolzen, die Masse in H_2O gelöst und auf dem Wasserbad mit wenig H_2O_2 versetzt. Nach Filtr. des ausgeschiedenen Ag setzt man auf 1 Ta_2O_5 20 H_2O_2, fällt mit dem gleichen Vol. Alk. Der feine, weisse, krystallin. Niederschlag ist in

H_2O llösl., beim Erw. der Lsg. entweicht O. Verd. H_2SO_4 bildet H_2O_2, konz. entwickelt stark ozonisirten O. Molekularformel:

$$\begin{array}{l} KO{-}O\diagdown \\ KO{-}O{-}{>}Ta\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \\ KO{-}O\diagup \end{array} + {}^1/_2 H_2O.$$

Die wässerige Lsg. gibt mit $BaCl_2$ einen weissen, voluminösen Niederschlag, der durch CO_2 unter Bildung von H_2O_2 zersetzt wird (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **20**, 346—347).

Uebertantalsaures Kalium-Calcium $CaKTaO_8 + 4{}^1/_2 H_2O$ entsteht aus dem Kaliumsalz und $CaCl_2$-Lsg. Feines krystallin. Pulver; gut ausgebildete rhombische Prismen. In kaltem H_2O unlösl., beim Erw. entsteht unter Entwickelung von O und Abscheidung eines voluminösen Niederschlags alkalische Reaktion. Verd. H_2SO_4 entwickelt mit dem Salz H_2O_2, konz. stark ozonisirten O. Molekularformel:

$$\begin{array}{l} Ca{<}\begin{array}{l} O{-}O\diagdown \\ O{-}O{-}{>}Ta\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \end{array} \\ \quad KO{-}O\diagup \end{array} + 4{}^1/_2 H_2O.$$

Umsetzungsgleichung:

$$\begin{array}{l} KO{-}O\diagdown \\ KO{-}O{-}{>}Ta\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \\ KO{-}O\diagup \end{array} + CaCl_2 = \begin{array}{l} Ca{<}\begin{array}{l} O{-}O\diagdown \\ O{-}O{-}{>}Ta\langle \begin{array}{c} O \\ | \\ O \end{array} \end{array} \\ \quad KO{-}O\diagup \end{array} + 2KCl$$

(P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **20**, 347—348).

Tantal und Chlor.

Tantalpentachlorid entsteht neben Phosphoroxychlorid beim Erh. von Tantaloxyd mit Phosphorpentachlorid in geschlossenen, evakuirten Röhren (M. E. Pennington, Am. Soc. **18**, 38—67; Ch. C. **1896**, I, 538).

Tantal und Fluor.

$2KFl . TaFl_5$ gibt mit KCNS in der Kälte keinen Niederschlag, sondern nur in der Wärme.

Tantalcäsiumfluorid $15 CsFl . TaFl_5$.

Tantalrubidiumfluorid $2 RbFl . TaFl_5$ (M. E. Pennington, Am. Soc. **18**, 38—67; Ch. C. **1896**, I, 538).

Nass.

Niobium.

i. AG. 58,7; d. AG. 58,3.

Vorkommen. Samarskit vom Ural (SG. bei 14° = 5,899) enthielt 32,02 % Nb_2O_5; Pyrochlor vom Ural (SG. bei 13° 4,354) enthielt 56,01 % Nb_2O_5; Niobit von Nordcarolina (SG. bei 14° = 7,314) enthielt 11,15 % Nb_2O_5; Santalit von Finnland (SG. bei 14° = 6,211) 49,56 % Nb_2O_5 (K. v. Chrustschoff, Verh. Russ. mineral. Ges. **31,** 412—417; Z. Kryst. **26,** 335—336; Ch. C. **1896,** II, 360).

Kolumbit von Wakefield, N. H., enthielt 78,04 % $Ta_2O_5 + Nb_2O_5 + TiO_2$, 0,24 % $WO_3 + SnO_2$, 0,48 % U_3O_8, 5,22 % Fe_2O_3, 6,42 % FeO, 0,02 % CaO, 8,96 % MnO, 1,22 % H_2O (M. E. Pennington, Am. Soc. **18,** 38—67; Ch. C. **1896,** I, 537).

St. Claire Déville fand im Kryolith Niobsäure (A. ch. [3] **41;** C. r. **49,** 210—310; Ch. N. **76,** 137; Ch. C. **1897,** II, 1112).

Steenstrupin $(SiTh)_{12}O_{36}$ (La, Di, Y, Fe)$_2$ (Mn, Ca, Mg)$_3$(NaH)$_{12}$. 4(P, Nb)O_4 . Ce . CaF_2 . 4 H_2O enthielt nach Christensen 4,37 % Nb_2O_5 (Ch. C. **1901,** II, 945).

Darstellung. Eine Niobiumschmelze erhielt H. Moissan durch Erh. eines der Formel $Nb_2O_5 + 5C = 2Nb + 5CO$ entsprechenden Gemisches von 82 Thln. Niobsäure und 18 Thln. Zuckerkohle im elektrischen Ofen 3 Min. lang durch einen Strom von 600 Amp. und 50 Volt. Geschmolzene Masse von metallischem Bruch, ritzt Glas und Quarz, schmilzt erst oberhalb 1800°, also nicht im Sauerstoffgebläse. Enthält 2,5—3,4 % C chemisch gebunden, dagegen keinen freien Graphit. Wird von Säuren kaum, durch H_2O-Dampf selbst bei Rothglut nicht angegriffen, verbrennt leicht im O-Strom und besitzt sehr auffällige reduzirende Eigenschaften. — Das Gesammtbild der Reaktionen entfernt das Nb von den Metallen und nähert es dem B und Si (C. r. **133,** 20—25; Ch. C. **1901,** II, 393).

Aus dem Oxyd durch Al-Pulver (H. Goldschmidt und Claude Vautin, Ch. Soc. Ind. **19** [1898] 543—545).

Wahrscheinlichstes AG. ist 94,0 (T. W. Richards, Am. **20,** 543; Z. anorg. Ch. **19,** 342).

Anmerkung. Das „Neptunium" von Hermann ist nach Aksel Larsson identisch mit Nb (Z. anorg. Ch. **12,** 189—193; Ch. C. **1896,** II, 234).

Niob und Sauerstoff.

Niobtrioxyd Nb_2O_3 (?) entsteht wahrscheinlich beim Erh. von Niobsäure mit metallischem Mg (1 Niobsäure : 5 Mg). Die Reaktion tritt bei verhältnissmässig niedriger T. energisch ein. Das bläulichschwarze Material ist nach dem Behandeln mit HCl, um Mg und MgO zu lösen, unlösl. in allen Säuren, ausgenommen HF. Beim vorsichtigen Erh. wird das Produkt unter Gewichtszunahme weiss (E. F. Smith und Ph. Maas, Z. anorg. Ch. **7,** 97—98; Ch. C. **1894,** II, 584).

Niobsäure Nb_2O_5. Bei der Darstellung kann man das in Dammer III, 744 angegebene Behandeln mit $(NH_4)_2S$ und HCl, das sehr beschwerlich und zeitraubend ist, um leichter zum Ziele zu gelangen, bisweilen unterlassen (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 188).

Fein gepulverter Niobit amerikanischen Ursprunges mit 83,20% Niob- und Tantalsäure, 7,58% Fe, 3,82% Mn und etwas SiO_2 wurde mit Zuckerkohle gemischt 7—8 Min. im elektrischen Ofen durch einen Strom von 1000 Amp. und 50 Volt erh., die Schmelze mit reiner HF unter Zusatz von etwas HNO_3 behandelt und zu der filtr. Lsg. KF . HF gegeben. Der Niederschlag von Kaliumfluortantalat und Kaliumfluoroxyniobat wird nach dem Verfahren von Marignac getrennt und nach mehrfachem Umkryst. das Kaliumfluoroxyniobat in Niobsäure verwandelt (H. Moissan, C. r. **133,** 20—25; Ch. C. **1901,** II, 393).

Zirkonniobat $ZrO_2 . 5Nb_2O_5$. Zu einer Lsg. von Kaliumniobat setzt man Zirkonoxychlorid, schmilzt den erhaltenen Niederschlag mit Borsäure und kocht mit HCl-haltigem H_2O aus. Man erhält ein krystallin. Pulver, welches aus trüben, feingeriefelten, stäbchenförmigen, quer abgeschnittenen Nadeln besteht. SG. = 5,14 (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 203; Ch. C. **1896,** II, 235).

Thorniobat $5ThO_2 . 16Nb_2O_5$. Zu einer Lsg. von Kaliumniobat setzt man Thorsulfat, schmilzt den Niederschlag mit Borsäure und kocht in einer Pt-Schale mit H_2O aus. Man erhält ein Krystallaggregat, das theils ein graues, krystallin. Pulver, theils prismatische Nadeln darstellt. Letztere zeigen grosse Aehnlichkeit mit dem Calciumniobat. SG. = 5,21 (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 202—203; Ch. C. **1896,** II, 235). Licht und Doppelbrechung der Krystalle sind stark.

Natriumniobat $NaNbO_3$ entsteht beim Zusammenschmelzen von Niobsäure, Na_2CO_3 und NaF als Flussmittel. In H_2O und Säuren unlösl. reguläre Würfel mit anomaler Doppelbrechung (P. J. Holmquist, Bull. geol. Inst. Upsala **3,** Nr. 5; Z. anorg. Ch. **18,** 85).

Calciummetaniobat $CaO . Nb_2O_5$. Gefälltes Calciumniobat wird mit Borsäure geschmolzen, mit HCl-haltigem H_2O ausgekocht. Man erhält ein krystallinisches Pulver, theils aus platten, der Längsaxe parallel gerieften Nadeln, theils aus kleinen, kurzen prismatischen,

flächenreichen Krystallen bestehend, deren Begrenzung anscheinend Prismen, Pinakoid- und Pyramidenflächen zu sein scheinen. Die Krystalle sind optisch zweiaxig, negativ, wahrscheinlich rhombisch. SG. = 4,12 (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 197—198) Larsson konnte das von Joly schon angegebene Salz $CaO . Nb_2O_5$ nach dessen Angabe nicht darstellen (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 197; Ch. C. **1896,** II, 235).

Calciumpyroniobat $2CaO . N_2O_5$. Eine Lsg. von Kaliumniobat wird mit $CaCl_2$ gefällt, der Niederschlag mit $CaCl_2$ geschmolzen und mit H_2O ausgekocht. Die zurückbleibende Krystallmasse besteht theils aus dickeren, theils aus haarfeinen Nadeln. Erstere haben ein viel höheres SG. als letztere und können von diesen durch Abschlämmen leicht getrennt werden. Bei zwei Versuchen, dieses Niobat wieder darzustellen, erhielt Larsson (Z. anorg. Ch. **12,** 197; Ch. C. **1896,** II, 235) nur schmale, lange Nadeln, die, wie die oben erwähnten haarfeinen, aus fast reiner Niobsäure bestanden.

Magnesiumniobat $3MgO . Nb_2O_5$ nach Joly (C. r. **81,** 266) hat Larsson (Z. anorg. Ch. **12,** 196) nicht erhalten können (Ch. C. **1896,** II, 235).

Magnesiummetaniobat $MgO . Nb_2O_5$. Man schmilzt Magnesiumniobat $3MgO . Nb_2O_5$, das wie dort angegeben ist gefällt wurde, mit Borsäure und kocht mit H_2O aus. Man erhält ein krystallin. Pulver, das aus kleinen, kurzen, prismatischen Krystallen mit undeutlichem Krystallhabitus besteht, auch finden sich grössere, tafelförmige Krystallfragmente. Die Doppelbrechung ist stärker als beim Calciummetaniobat. SG. = 5,01 (A. Larsson Z. anorg. Ch. **12,** 196; Ch. C. **1896,** II, 235).

Magnesiumpyroniobat $4MgO . Nb_2O_5$. Zu einer Lsg. von Kaliumniobat wird $MgCl_2$ zugefügt und die erhaltene Fällung mit $MgCl_2$ geschmolzen. Beim Auskochen mit H_2O erhält man ein krystallin. Pulver, das bis 91,5 % MgO enthält. Beim Behandeln mit gew. siedender HCl löst sich eine grosse Menge MgO, es bleibt ein weisses, krystallin. Pulver zurück, welches aus Täfelchen und langgestreckten Prismen besteht, die von einer Pyramide begrenzt werden. Die Krystalle gehören dem hexagonalen System an. SG. = 4,43 (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 195; Ch. C. **1896,** II, 235).

Zinkmetaniobat $ZnO . Nb_2O_5$. Eine Lsg. von Kaliumniobat wird mit $ZnCl_2$ versetzt, der Niederschlag mit Borsäure geschmolzen und mit H_2O ausgekocht. Die braunen Krystallaggregate werden nach dem Pulverisiren nochmals ausgekocht. Die Krystalle scheinen rhombisch zu sein. SG. = 5,60 (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 199; Ch. C. **1896,** II, 235).

Cadmiummetaniobat $CdO . Nb_2O_5$. Eine Lsg. von Kaliumniobat fällt man mit CaN_2O_6, schmilzt den Niederschlag mit Borsäure und kocht mit HCl-haltigem H_2O aus. Gelbbraunes, krystallin., aus kleinen, sehr flächenreichen Krystallen bestehendes Pulver, an welchem Prismen, Pinakoide und Pyramidenflächen beobachtet wurden. SG. = 5,93 (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 199—200; Ch. C. **1896,** II, 235).

Kupfermetaniobat $CuO . Nb_2O_5$ erhält man durch Fällen von Kaliumniobat mit $CuSO_4$, Schmelzen des Niederschlags mit Borsäure und Auskochen mit HCl-haltigem H_2O. Die so gewonnenen, fast schwarzen Krystallaggregate, welche glänzende Ebenen zeigen, werden nach dem Pulverisiren nochmals mit HCl-haltigem H_2O ausgekocht. SG. = 5,60 (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 198; Ch. C. **1896,** II, 235).

Yttriummetaniobat $Y_2O_3 . 3 Nb_2O_5$. Eine Lsg. von Kaliumniobat versetzt man mit Yttriumchlorid, schmilzt den Niederschlag mit Borsäure und kocht mit HCl-haltigem H_2O aus. Schmutziggelbes, krystallin. Pulver, das aus krystallographisch begrenzten prismatischen Stäbchen besteht. SG. = 4,97 (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 201—202; Ch. C. **1896,** II, 235).

Yttriumorthoniobat $Y_2O_3 . Nb_2O_5$. Eine Lsg. von Kaliumniobat versetzt man mit Yttriumchlorid und schmilzt den Niederschlag mit wasserfreiem Yttriumchlorid. Beim Auskochen mit HCl erhält man ein krystallin. Pulver, das aus besonders kleinen Krystallen besteht. SG. = 5,52. Nach Joly (C. r. **81,** 266) sind diese Krystalle doppelbrechende Oktaëder (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 200—201; Ch. C. **1896,** II, 235).

Manganniobat $3 MnO . 5 Nb_2O_5$ entsteht durch Schmelzen des gefällten Manganniobates mit Borsäure. Gelbes, krystallin. Pulver (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 202; Ch. C. **1896,** II, 235).

Kobaltmetaniobat $CoO . Nb_2O_5$. Eine Lsg. von Kaliumniobat fällt man mit CoN_2O_6, schmilzt den Niederschlag mit Borsäure und kocht mit H_2O aus. Schönes, dunkelblaues, krystallin. Pulver, das aus kleinen gutentwickelten Krystallen mit Prismen und Endflächen besteht. Die Doppelbrechung ist schwach. SG. = 5,56 (A. Larsson, Z. anorg. Ch. **12,** 200; Ch. C. **1896,** II, 235).

Ueberniobsäure $HNbO_4 + nH_2O$ entsteht aus überniobsaurem Kalium und schwacher H_2SO_4. Die Lsg. wird dialysirt, um H_2SO_4 und K_2SO_4 zu entfernen. Nach dieser Entfernung scheidet sich etwas Ueberniobsäure aus, der Rest bleibt in Lsg. Beim Einengen auf dem Wasserbad entsteht ein flockiger, gelatinöser Niederschlag von gelber Farbe, der filtr. und über H_2SO_4 getrocknet wird. Gelbes, amorphes, in H_2O unlösl. Pulver. Verd. H_2SO_4 wirkt nicht ein, beim Erw. entsteht unter Zersetzung H_2O_2; konz. H_2SO_4 entwickelt ozonisirten O. Die lufttrockene Säure zersetzt sich gegen 100° unter Entwickelung von O unter Farbänderung. — Molekularformel:

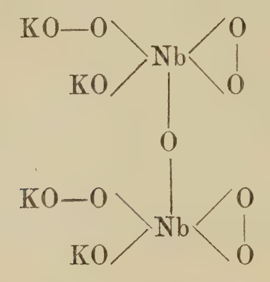
```
           /O
HO—Nb<     |
      |    \O
      |
      O
```

(P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **20,** 341—342).

Ueberniobsaures Kalium $K_4Nb_2O_{11} + 3H_2O$. 1 Nb_2O_5 wird mit 8 KOH im Silbertiegel geschmolzen, die Masse in möglichst wenig H_2O gelöst, nach Zugabe von wenig H_2O_2 kurze Zeit auf dem Wasserbad

erw., vom schwarzen Niederschlag (Ag) abfiltr., und zum Filtr. auf $1\,N_2O_5$ $9—10\,H_2O_2$ gesetzt. Mit dem gleichen Vol. Alk. fällt ein weisser, flockiger Niederschlag, der mit Alk. und Ae. gewaschen, auf einer Thonplatte getrocknet und in H_2O gelöst wird. Zur Lsg. setzt man auf $1\,Nb_2O_5$ $3—4\,H_2O_2$ und auf $1\,Nb_2O_5$ $\frac{1}{2}$ KOH, fällt mit 1 bis $1\frac{1}{2}$ Vol. Alk. Der weisse, undeutlich krystallin. Niederschlag wird mit Alk. und Ae. gewaschen. — In H_2O lösl., beim Erw. entweicht O. Konz. H_2SO_4 gibt Entwickelung von stark ozonisirtem O, mit verd. H_2SO_4 entsteht H_2O_2.

Molekularformel:



In Wasser gelöst fällt bei längerem Stehen oder kurzem Erw. ein weisser, amorpher Niederschlag von ungefähr der Formel $KNbO_4$ mit ca. 20,59 % H_2O (P. Melikoff und L. Pissarjewsky, Z. anorg. Ch. **20,** 342—344).

Niob und Chlor.

Niobpentachlorid entsteht neben Phosphoroxychlorid beim Erh. von Nioboxyd mit Phosphorpentachlorid in geschlossenen, evakuirten Röhren (M. E. Pennington, Am. Soc. **18,** 38—67; Ch. C. **1896,** I, 538).

Niobylchlorid $Nb.O.Cl_3$ entsteht neben geringen Mengen von $NbCl_3$ bei 440° bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff auf Niobpentoxyd:

$$3\,CCl_4 + Nb_2O_5 = 2\,NbO.Cl_3 + 3\,COCl_2,$$

oder bei der Einwirkung von Tetrachlorkohlenstoff im CO_2- oder Cl-Strom auf Nb_2O_5. — Bei einigen Versuchen trat in geringer Menge ein orangegelber Körper auf, der noch flüchtiger als $NbCl_5$ war (Delafontaine und C. E. Linebarger, Am. Soc. **18,** 532—536; Ch. C. **1896,** II, 235—236).

$3\,H_2O.Nb_2O_4.HCl$ entsteht beim Ueberleiten von HCl-Gas über bei 100—110° getrocknetes oder stark geglühtes Nioboxyd in einem Verbrennungsrohr bei hoher Hitze. Weisses, nicht leicht flüchtiges Sublimat. — Gasförmige HBr ergibt beim analogen Arbeiten ein flüchtiges, leichter sublimirbares, gelblichrothes Produkt. Die Formel desselben kommt der des Chlorhydroxylderivates sehr nahe (E. F. Smith und Ph. Maas, Z. anorg. Ch. **7,** 96—97; Ch. C. **1894,** II, 583).

Niob und Fluor.

$2KFl . NbOFl_3 . H_2O$ gibt mit KCNS einen weissen Niederschlag. Durch den elektrischen Strom wird aus der Lsg. des Doppelfluorides als blauer Niederschlag ein Hydrat eines niedrigeren Oxyds von Niob gefällt, ein stärkerer Strom fällt einen braunen Niederschlag.

Niobrubidiumfluorid (Formel?).

Niobcäsiumfluorid $7CsFl . NbFl_5$ (M. E. Pennington, Am. Soc. **18,** 38—67; Ch. C. **1896,** I, 538).

Niobiumammoniumoxyfluoride haben die Konstitution:

$$\left(Nb^{O}_{Fl_5}\right)(NH_4)_2 \text{ und } \left(Nb^{O_2}_{Fl_4}\right)(NH_4)_2$$

(A. Werner, Z. anorg. Ch. **9,** 386).

Kalkpyrochlor $NaCaNbO_6Fl$ erhielt P. J. Holmquist (Bull. geol. Inst. Upsala **3,** Nr. 5; Z. anorg. Ch. **18,** 85) durch Schmelzen von Kalk, Niobsäure und NaF als Flussmittel. Farblose Oktaëder. SG. — 4,196—4,341. Brechungsindex für Na-Licht = 2,148—2,150. Unreine Niobsäure liefert braune, dem Aussehen und den physischen Eigenschaften nach dem natürlichen Pyrochlor gleiche Oktaëder von viel kompliziterer Zusammensetzung als dieses Mineral.

Niob und Stickstoff.

$NbO_6N_3H_{10}$ entsteht nach mehrtägigem Digeriren von $K_8Nb_6O_{19} + 16 H_2O$ mit starkem Ammoniakwasser und salzsaurem Hydroxylamin als weisse, pulverige, in H_2O kaum lösl. Verbindung (K. A. Hofmann und V. Kohlschütter, Z. anorg. Ch. **16,** 473).

$Nb_2O_{12}N_5H_{17}$ (K. A. Hofmann und V. Kohlschütter, Z. anorg. Ch. **16,** 474).

Nass.

Gold.

i. AG. 197,2; d. AG. 195,7.

Darstellung. Die Tailings der südafrikanischen Goldminen (Au-Gehalt z. B. 8 g pro 1 Tonne) werden mit verd. KCN-Lsg. (8 : 1000) ausgelaugt und hierauf mit Zn das Gold abgeschieden (Mac Arthur-Forest-Prozess, engl. Pat.). Vorgang:

$$2Au + 4KCN + 2H_2O + O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH + H_2O_2,$$
$$2Au + 4KCN + H_2O_2 = 2KAu(CN)_2 + 2KOH$$

(Bodländer, Z. angew. Ch. **1896**, 583),

$$2KAu(CN)_2 + Zn = K_2(CN)_4Zn + 2Au.$$

Oder man fällt die Cyanidlauge mit Aluminiumschnitzeln (Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M.), oder durch Elektrolyse (Siemens und Halske), wobei als Kathode Bleischnitzel, als Anode Eisenplatten (an denen Berlinerblaubildung stattfindet) dienen. Das gewonnene Bleigold wird der Kupellation unterworfen (vergl. F. B. Ahrens, Die Goldindustrie der südafrikanischen Republik. Stuttgart **1898**).

Goldscheidung. Die zu affinirende Goldplatte wird als Anode in ein Bad von Goldchlorid und HCl gehängt (Norddeutsche Affinerie, D.R.P. 90276 und 90511). Die Badspannung beträgt 1 Volt. Man arbeitet bei 60° bis 70°. Ein Strom von 50 Amp. $\times$ 1 Volt schlägt in 24 Stunden 3 kg Au nieder. Stromdichte: 1000 Amp. pro qm. Pt und Pd bleiben in der Lsg., die übrigen Platinmetalle gehen in den Anodenschlamm, zusammen mit einer gewissen Menge Au, welche von der Zersetzung $3AuCl = AuCl_3 + 2Au$ herrührt. Bei Stromdichten von über 1500 Amp./qm löst sich nahezu alles Gold als $AuCl_3$, bei 1 Amp./qm dagegen löst es sich fast völlig als AuCl (Wohlwill, Z. f. Elektroch. **4**, 379).

Eigenschaften. S. = 1064° nach der Interferenzmethode (Berthelot, C. r. **126**, 473), 1063,9° durch Einschmelzen von Au in die Löthstelle eines Thermoelementes (Holborn und Day, P. A. [4] **4**, 99). Der Funkenspektrum wurde gemessen von Eder und Valenta, Denkschriften d. math.-nat. Kl. d. Akad. d. Wiss. zu Wien **63**, 189. —

Gold diffundirt bei 250° in Blei mit der Geschwindigkeit von 0,023 cm pro Tag (Roberts-Austen, Proc. R. Soc. **67,** 101).

Kolloidales Gold. Eine wässerige, sehr verd. Goldchloridlsg. wird mit Formaldehyd versetzt und dialysirt. Rothe Lsg., die durch NaCl oder Säuren blau wird und ausflockt (Zsigmondi, A. **301,** 361). Oder durch Verstäuben von Golddrähten unter Wasser, zwischen denen ein elektrischer Lichtbogen erzeugt wird (Bredig, Z. f. Elektroch. **4,** 514). Das Goldhydrosol wandert mit der negativen Elektrizität. Goldhydrosol wirkt katalytisch auf H_2O_2, ähnlich wie Platinhydrosol (Bredig und Reinders, O. **37,** 323). Auf Zusatz von Zinnsäurehydratlsg. und Säuren oder Salzen fällt Cassius'scher Goldpurpur aus, lösl. in NH_3 und KOH (Zsigmondi, Z. f. Elektroch. **4,** 546). Durch Dialysiren der ammoniakalischen Lsg. wird eine reine kolloide Lsg. von Au und SnO_2 zurückerhalten. Beim Eindampfen auf 6% Gehalt entsteht eine in H_2O klar lösl. Gelatine (Schneider, Z. anorg. Ch. **5,** 80). Eine kolloide violettrothe Au-Lsg. wird auch erhalten aus Lsg. von Ceroacetat und $AuCl_3$ durch Kochen mit NaOH (Schottländer, Verh. d. Vers. deutsch. Ntf. u. Aerzte, **1893,** II, 73).

Allotrope Formen des Goldes. Auα, aus $AuCl_3$, hell, zusammenbackend; Auβ, aus $AuBr_4H$, dunkles, feines Pulver; Auγ, aus AuBr, metallglänzend. Die Oxydationswärmen ($Au_2 + O_3 + 3H_2O$) und Atomvolumina sind die folgenden:

Auα: — 131,9 K., At.-Vol.: 10,17,
Auβ: — 67,7 K., At.-Vol.: 10,14,
Auγ: — 37,9 K., At.-Vol.: 10,00

(Petersen, O. **8,** 601).

Gold und die Halogene.

Goldchlorür löst sich in KBr unter Zersetzung nach der Gleichung:

$$4KBr + 12AuCl = KAuBr_4 + 3KAuCl_4 + 8Au$$

(Langfeld, Am. **26,** 324).

Goldtrichlorid schmilzt unter 2 Atm. Chlordruck bei 288°. SG. 4,3 (T. H. Rose, Ch. N. **72,** 56). In der wässerigen Lsg. von $AuCl_3$ ist die Verbindung $\mathbf{H_2AuCl_3O}$, bezw. deren Ionen H und $AuCl_3O''$, anzunehmen (Hittorf und Salkowsky, O. **28,** 546).

Golddichlorid $Au_2Cl_4 = AuCl.AuCl_3$. Entsteht beim Ueberleiten von Chlor über Gold ohne Erwärmung. Durch Alk. wird die Verbindung in $AuCl_3$, welches sich löst, und AuCl gespalten. Die Bildungswärme aus AuCl und $AuCl_3$ beträgt — 3084 cal. — Analog wird ein Golddibromid erhalten (Petersen, J. pr. [2] **46,** 328).

Chlorgoldsaures Silber $AgAuCl_4$. Diamantglänzende orangerothe Nadeln. Durch Eindampfen von $HAuCl_4$ mit $AgNO_3$ und konz. HNO_3. Schmilzt bei 230° unter Zersetzung. H_2O und verd. HCl spalten in AgCl und $HAuCl_4$ (Herrmann, B. **27,** 596, und Wohlwill, Z. f. Elektroch. **4,** 382).

$Rb(Cs)AuCl_4(Br_4)$. Monokline Prismen. Krystallographische Konstanten vergl. Wells, Wheler und Penfield (Sil. **46**, 157).

Gold und Schwefel.

Aurosulfid Au_2S entsteht durch Behandeln der geschmolzenen Legirungen von Au mit Ag, Pb, Cu, Fe mit Schwefeldämpfen (Maclaurin, Soc. **69**, 1269).

Natriumaurosulfid $Au_2S \cdot 2Na_2S \cdot 20H_2O$. Bei Auflösung von Au_2S in überschüssigem NaHS und Konzentriren im Vakuum. Farblose Kryst., in Wasser llösl. Unter Umständen fällt ein Salz mit 10 Wasser (Ditte, C. r. **120**, 320).

Gold und Phosphor.

$Au_2S \cdot 3Na_2S$ $= 2Na_3AuS_2$. Durch Lösen von Au_2S_3 in frisch bereitetem NaHS und Eingiessen in abs. Alk. Durch doppelte Umsetzung ist ein rothbraunes Silbersalz **Ag_3AuS_2** zu erhalten (Antony und Lucchesi, G. **26** [2] 350).

Goldphosphid Au_3P_4. Grüne, bröcklige Masse. Durch Erh. von fein vertheiltem Gold im P-Strom auf 400°. Bei höherer T. zersetzt sich die Verbindung (Granger, C. r. **124**, 498).

$14Au_2O_3 \cdot 6P_2O_5 \cdot 14NH_3 \cdot 3Na_2O \cdot 24H_2O$, Auraminphosphat. Man kocht eine Lsg. von Natriumgoldchlorid mit Natriumpyrophosphat und fällt die entstandene hellgelbe Lsg. des Goldnatriumpyrophosphates mit NH_3. Gelber krystallinischer, bei 170° explodirender Niederschlag (W. Gibbs, Am. **17**, 167).

Gold und Kohlenstoff.

Goldkarbid Au_2C_2. Gelber explosiver Niederschlag, durch Einleiten von Acetylen in ammoniakalische Lsg. von Goldnatriumthiosulfat (Mathews und Watters, Am. Soc. **22**, 108).

Gold und Silicium.

Goldsilicium. Gold legirt sich mit Si, wenn man es mit Na unter K_2SiFl_6 schmilzt (Warren, Ch. N. **67**, 303).

Gold und Zinn.

AuSn. Kryst. aus der Lsg. von Au und Sn in Kadmium (Heycock und Neville, Soc. **59**, 936). Andere Verbindungen zwischen Au und Sn werden auf Grund des elektromotorischen Verhaltens der Legirungen bestritten (Laurie, Phil. Mag. [5] **33**, 94).

Goldlegirungen.

Gold löst sich in Sn, Na, Bi, Pb, Tl einatomig auf (Heycock und Neville, vergl. Nernst, Theor. Chem. 3. Aufl. **1900**, S. 378).

Dünne Platten von Na-Au-Legirungen zeigen, mit Röntgenstrahlen photographirt, durchsichtige reguläre Na-Krystalle von farnkrautartiger Verästelung in einer wenig durchsichtigen eutektischen Grundmasse kleinster Au- und Na-Krystalle. Goldreiche Legirungen zeigen umgekehrt undurchsichtige Goldkrystalle in einer durchlässigeren Na-haltigen Grundmasse (Heycock und Neville, Proc. R. Soc. **1896** bis **1897**, 105).

AuCd. Aus einer Auflösung von Au und Cd in Sn durch Abkühlung. Durch Zusammenschmelzen von Au und Cd im Vakuum und Erh. zur Entfernung des überschüssigen Cd. Silberweiss, spröde, kryst. Masse (Heycock und Neville, Ch. N. **69**, 36).

Goldkupferlegirungen. Die eutektische Legirung enthält 82,05 Gew.-% Gold und schmilzt bei 905° (Roberts-Austen, Proc. R. Soc. **67**, 105).

Goldaluminiumverbindungen. Aus der Erstarrungskurve von Au-Al-Gemengen ergeben sich die folgenden Verbindungen (Heycock und Neville, Ch. N. **80**, 281):

Au_4Al, weiss. S. = 550°. Durch Zusatz von 3,6 % Al wird danach der S. des Goldes um 500° erniedrigt.

Au_5Al_2 (oder Au_8Al_3), weiss. S. = 575°.

Au_2Al, weiss. S. = 625°. Auch aus der Lsg. von Au und Al in Sn erhältlich (Ch. N. **69**, 36).

$AuAl_2$, purpurfarben. S. = 1062°. Schmilzt nach Roberts-Austen höher als Gold (Proc. R. Soc. **50**, 367).

Baur.

Platin.

i. AG. 194,8; d. AG. 193,3.

Literatur der Platinmetalle: J. L. Howe, Bibliography of the metals of the platinum group (Washington 1897).

Prüfung auf Reinheit. Drei Portionen des Metalls von je 10 g werden 1. mit Blei verschmolzen, der Regulus mit HNO_3 ausgezogen, wobei Pd in Lsg. geht, der Rückstand mit Königswasser behandelt, wobei Pt und Rh in Lsg. geht, während der Rückstand, Ir und Ru, mit Salpeter oxydirt wird und die wässerige, mit Chlor ges. Lsg. der Dest. unterworfen, wobei Ru als Ueberruthensäure übergeht (Verfahren von Deville und Stas). Man bestimmt nach diesem Verfahren zunächst Pd, Ir, Ru. 2. Die zweite Portion wird mit Königswasser gelöst, mit Ameisensäure gefällt und im Filtrat auf Eisen geprüft. 3. Die dritte Portion wird im Strom von CO und Cl verflüchtigt, wobei $PtCOCl_2$ übergeht, während im Rückstand Rh, Ag, Cu, Pb aufzusuchen ist. Es können dann in einer Platinlegirung analytisch noch erkannt werden: 0,003 % Ir, 005 % Ru, 0,004 % Rh, 0,01 % Pd, 0,001 % Fe, 0,002 % Cu, 0,002 % Ag, 0,002 % Pb (Mylius und Förster, B. **25**, 665). Platin und die übrigen Platinmetalle werden im Zustande sehr hoher Reinheit von W. C. Heräus in Hanau hergestellt (vergl. hierüber Mylius und Dietz, B. **31**, 3187). Ein Gang zur Auffindung der Platinmetalle siehe B. **31**, 3191.

Eigenschaften. Platin ist im Kohlengebläseofen schmelzbar auch dann, wenn die Bildung von Kohlenstoffplatin ausgeschlossen wird (V. Meyer, B. **29**, 850).

0,5 % H_2O, sowie die letzten Reste von occludirtem O und H können aus dem Platinschwarz erst bei Rothglut im Vakuum ausgetrieben werden (Mond, Ramsay und Schields, Z. anorg. Ch. **10**, 178). Platinschwarz absorbirt 90 Vol. O, 80 Vol. SO_2, 95 Vol. CO_2 (Mond, Ramsay und Shields, O. **25**, 657), 60 Vol. CO (Harbeck und Lunge, Z. anorg. Ch. **16**, 50). Mit CO beladenes Pt bewirkt die Vereinigung von H und O nicht (Harbeck und Lunge l. c.). Die Occlusion für H und CO ist bei den niedrigsten Tn. verringert (De Hemptinne, Bull. Acad. roy. belg. [3] **36**, 255). Pt ist für O_2, N_2, CH_4 auch bei Weissglut undurchlässig (Randall, Am. Soc. **19**, 657). C löst sich in Pt (ebenso in Rh, Ir, Pd) auf, wenn dieses im elektrischen Ofen geschmolzen wird, und scheidet sich vor dem Erstarren als Graphit wieder aus (C. r. **123**, 16).

Kolloidales Platin. Tiefschwarze, braune Lsgn. von kolloidem Pt werden hergestellt, indem man in destillirtem, durch Eis gekühltem Wasser einen elektrischen Lichtbogen mit 8—12 Amp. und 30—40 Volt zwischen Pt-Drähten bildet. Diese Lsgn. haben eine maximale Konz. von 1 g Atom Pt in 1300 L. und sind auch auf Zusatz von Alkal. und Säuren beständig. Sie zersetzen H_2O_2 und zwar zersetzt 1 g Atom Pt in 70 Millionen Litern noch mehr als die millionenfache Menge H_2O_2. Die Geschwindigkeit dieser Katalyse ist eine Reaktion erster Ordnung ($H_2O_2 = H_2O + O$); die Geschwindigkeit wird durch kleine Mengen Alkali erhöht, durch grössere vermindert, durch Säurezusatz langsam fortschreitend vermindert, durch kleine Mengen von Giften auf Null herabgedrückt und durch T.-Erhöhung um je 10^0 C. auf das 1,7fache gesteigert. Sie fällt in geometrischer Progression, wenn die Konz. des kolloiden Pt ebenfalls in geometrischer Progression abnimmt (Bredig und Müller von Berneck, O. **31**, 258). HCN vernichtet die katalytische Wirkung von $100 . 10^{-7}$ g Atome Pt noch in einer Konz. von 1 Mol. in 21 Millionen Litern. Von ähnlich starker Wirkung sind JCN, $HgCl_2$, H_2S, $Ka_2S_2O_3$, CO, P, PH_3, AsH_3, $Hg(CN)_2$, CS_2. Bei einigen dieser vergifteten Pt-Lsgn. tritt, ähnlich wie bei der Blutvergiftung, mit der Zeit Erholung ein. Die Wirkungsweise der Gifte auf das kolloide Pt ist noch nicht eindeutig erkannt und vielleicht nicht für alle gleich. Sie mögen die Pt-Oberfläche verunreinigen, das Pt ganz oder theilweise in Lsg. überführen, die Oberflächenspannung des Pt verändern u. dergl. (Bredig und Ikeda, O. **37**, 1). — Kolloides Pt katalysirt auch das Knallgas ($2H_2 + O_2 = 2H_2O$). Die Geschwindigkeit der Reaktion ist hierbei proportional der Konz. der Gase, was so zu erklären ist, dass man im Versuch nur die Absorptionsgeschwindigkeit der Gase durch die Pt-Phase misst, während sich die absorbirten Gase in der letzteren mit unmessbarer Geschwindigkeit zu Wasser vereinigen ((Ernst, O. **37**, 448).

Platin und Halogene.

Wasserstoffplatinchlorür H_2PtCl_4. Darstellung durch Reduktion von $BaPtCl_6$ mit BaS_2O_6 (Pigeon, C. r. **120**, 681).

Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4. Darstellung durch längeres Kochen von K_2PtCl_6 mit Kaliumoxalat (Vèzes, Bl. [3] **19**, 875). — Aus K_2PtCl_6 durch Kaliumhypophosphit (Carey Lea, Sill. Am. J. Sc. **1894**, 397). — Aus K_2PtCl_6 durch CuCl. Die Reaktion ist nicht vollständig; zur Reindarstellung muss ZnO zugesetzt werden, um das entstehende $CuCl_2$ auszufällen (Gröger, Z. angew. Ch. **1897**, 152).

Wasserstoffplatinoxychlorid H_2PtCl_4O oder $H_2PtCl_4(OH)_2$ ist in der wässerigen Lsg. von $PtCl_4 . 5H_2O$ enthalten, wie aus der elektrischen Leitfähigkeit und Ueberführung hervorgeht (Kohlrausch, P. A. [2] **63**, 423; Hittorf und Salkowski, O. **28**, 546; Miolati, Z. anorg. Ch. **22**, 445). Dem Silbersalz, dargestellt von Jörgensen (J. pr. [2] **16**, 345), kommt die Zusammensetzung $Ag_2PtCl_4(OH)_2$ zu.

Pentachlorplatinsäure $H_2PtCl_5(OH) . H_2O$. Durch Einwirkung von geschmolzenem KOH auf H_2PtCl_6 bei vermindertem Druck (100 mm)

und 98—99°. Die wässerige hellgelbe Lsg. wird durch NH_3 in der Wärme entfärbt. Salze:

$BaPtCl_5OH . 4H_2O$. Durch Neutralisation der Säure mit $Ba(OH)_2$. Lange gelbe Prismen.

Ag_2PtCl_5OH. Gelber Niederschlag, aus der Säure und $AgNO_3$.

Tl_2PtCl_5OH. Rosa Niederschlag aus der Säure und Thalloacetat (Miolati und Bellucci, Atti R. Acad. d. Lincei [5] **9,** II, 97).

Tetrabromplatinsäure $H_2PtBr_4(OH)_2$. In der Lsg. von $PtBr_4$. Gibt mit Metallsalzlsgn. entsprechende Niederschläge (Miolati und Bellucci, R. A. L. [5] **9,** II, 140).

$K_2PtCl_4Br_2$. Aus Kaliumchloroplatinit durch Addition von Br (Miolati, Z. anorg. Ch. **14,** 237).

Platin und Schwefel, Selen und Tellur.

Dinatriumplatinsulfoplatinat zerfällt durch siedendes Wasser nach der Gleichung:

$$2[(Na_2S)_2(PtS)_2PtS_2] = Na_2S . PtS . 2\,PtS_2 + 3(Na_2S . PtS).$$

Das erstere Produkt, Natriumplatodisulfoplatinat, ist ein unlösl., brauner, kryst. Rückstand; das letztere, Natriumsulfoplatosat, befindet sich in der rothgefärbten Lsg., übrigens wahrscheinlich in NaOH und saures Natriumsulfoplatosat, $2(H_2PtS_2) . Na_2PtS_2$, zersetzt (Schneider, J. pr. [2] **48,** 411).

Kaliumplatinselenostannat $K_2Se . 3\,PtSe . SnSe_2$; bleigraue hexagonale Tafeln. Durch Zusammenschmelzen von Pt-Schwamm, Selenzinn, Selen und K_2CO_3 im Porzellantiegel. Analoges Na-Salz (Schneider, J. pr. [2] **44,** 507).

Tellurplatin $PtTe_2$; graues kryst. Pulver. Durch gelindes Erh. des entsprechenden Gemenges. Oder durch Schmelzen von Pt mit 10 Mol. Te unter Borax. Bei höherer T. zerfällt der Stoff in PtTe und Pt_2Te (Rössler, Z. anorg. Ch. **15,** 405).

Platin und Stickstoff.

Aus dem Kaliumplatonitrit und den Halogenwasserstoffsäuren bezw. Halogenen erhält man unter geeigneten Bedingungen folgende Zwischenglieder zwischen den Nitro- und Halogenplatinaten:

$K_2Pt(NO_2)_3Cl . 2H_2O$, Kaliumplatomonochloronitrit, glänzende, blassgelbe, lösl. Blättchen.

$K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$, Kaliumplatodichloronitrit, goldgelbe, llösl. Nadeln, sehr beständig.

$K_2Pt(NO_2)_4Cl_2$, Kaliumplatidichloronitrit.

$K_2Pt(NO_2)_3Cl_3$, Kaliumplatitrichloronitrit, gelbe, llösl., beständige Prismen.

$K_2Pt(NO_2)Cl_5 . H_2O$, Kaliumplatipentachloronitrit.

$K_2Pt(NO_2)_3Br . 2H_2O$, Kaliumplatomonobromonitrit, glänzende, blassgelbe, llösl. Blättchen, isomorph mit dem Chlorosalz.

$K_2Pt(NO_2)_2Br_2 . H_2O$, Kaliumplatodibromonitrit.

$K_2Pt(NO_2)_4Br_2$, Kaliumplatidibromonitrit.

$K_2Pt(NO_2)_3Br_3$, Kaliumplatitribromonitrit.

$K_2Pt(NO_2)_2Br_4$, Kaliumplatitetrabromonitrit, rothe Prismen, in Wasser unter Zersetzung lösl.

$K_2Pt(NO_2)_2J_2 . 2H_2O$, Kaliumplatodijodonitrit (Nilson's Platojodonitrit).

$K_2Pt(NO_2)_2J_4$, Kaliumplatitetrajodonitrit.

$K_2Pt(NO_2)J_5$, Kaliumplatipentajodonitrit, wurde früher als Nitrosojodoplatinat beschrieben (Vèzes, C. r. **115,** 44; A. ch. **29,** 145).

$K_2Pt(NO_2)_4 . N_2O_4$. Aus Kaliumplatonitrit und flüss. N_2O_4; liefert mit NH_3 Cleve's Platosemidiammin.

$K_2Pt(NO_2)_4 . HCl$. Aus Kaliumplatonitrit und HCl. Entwickelt beim Konz. nitrose Dämpfe und liefert das Kaliumplatomonochloronitrit von Vèzes (Miolati, R. A. L. [5] **5,** II, 355).

Platinbasen. Aus der elektrischen Leitfähigkeit geht hervor, dass die Platinbasen in Wasser folgende Ionen liefern (das in eckigen Klammern Eingeschlossene bedeutet ein komplexes Ion):

I.	Chlorid der Base von Drechsel:	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$.
	(Unbekannt):	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$.
	Platinitetramminchlorid:	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$.
	Platinimonodiamminchlorid:	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$.
	Platinidiamminchlorid:	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (leitet nicht).
	Salz von Cossa:	$[Pt(NH_3)Cl_5]K$.
	Kaliumplatinichlorid:	$[PtCl_6]K_2$.
II.	Platodiamminchlorid:	$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$.
	Platomonodiamminchlorid:	$[Pt(NH_3)_3Cl]Cl$.
	Platosemidiamminchlorid:	$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (leitet nicht).
	Kaliumplatosemiamminchlorid:	$[Pt(NH_3)Cl_3]K$.
	Kaliumplatochlorid:	$[PtCl_4]K_2$

(Werner und Miolati, O. **12,** 35; **14,** 506).

Ueber die Struktur und Nomenklatur der komplexen Ionen vergl. Werner (Z. a. Ch. **3,** 267; Jörgensen, ibid. **7,** 289).

Einzelnes:

Jodoplatindiamminnitrat (vergl. Dammer, Bd. III, S. 828) liefert, in kochende SO_2 eingetragen, zwei Zersetzungsprodukte der Zusammensetzung:

$3(Pt . 4NH_3 . SO_3) . 4H_2O$ und $2[PtJ(NH_3)_3O]SO_2 . Pt(NH_3)_4O_2SO_2$ (Carlgren und Cleve, Z. a. Ch. **1,** 65).

Platomonodiamminchlorid (vergl. Dammer l. c. 822) wird am bequemsten erhalten durch Einwirkung von HCl auf die wässerige Lsg. von Platodiamminchlorid (Cossa, R. A. L. [5] **3,** II, 360).

Ammoniumplatosemiamminchlorid $[Pt(NH_3)Cl_3]NH_4 . H_2O$; orangeroth, rhomb. Prismen. Durch Zersetzung des Platodiamminchlorids mit Ammoniumplatinchlorür (Jörgensen, Z. anorg Ch. **24,** 153).

Platin und Phosphor.

Platinphosphid Pt_3P_5; grauschwarze, amorphe Substanz. Aus Platinschwamm und P-Dampf im CO_2-Strom bei Rothglut. Bei weiterem Erh. entweicht P, bei Weissglut enthält die Reaktionsmasse nur noch 4% P (Granger, C. r. **123**, 1284).

Platinpyrophosphat PtP_2O_7; grüngelbes, in Königswasser unlösl. Pulver; SG. 4,85. Durch Sublimiren von P_2O_5 im O-Strom über rothglühenden Platinschwamm (Barnett, Chem. News **71**, 256).

Platin und Kohlenstoff.

Kaliumplatincyanür $K_2Pt(CN)_4 . 3\,H_2O$. Darstellung durch Erw. von gefälltem PtS_2 mit KCN (Schertel, B. **29**, 204).

Baryumplatincyanür $BaPt(CN)_4 . 4\,H_2O$. Darstellung durch Eintragen einer berechneten Menge von $Ba(OH)_2$ in eine Lsg. von Platinchlorid, Hinzufügen von HCN und Einleiten von SO_2 in der Wärme (wobei intermediär Baryumplatinsulfit entsteht), bis die Flüss. farblos ist (Bergsöe, Z. anorg. Ch. **19**, 318).

Magnesiumplatincyanür $MgPt(CN)_4 . 7\,H_2O$. Aus der ges. Lsg. scheiden sich zwischen 0^0 und 40^0 rothe Krystalle wechselnden Wassergehaltes (6,9—6,6 H_2O) aus, die trotzdem vollkommen homogen und klar sind. Zwischen $45{,}5^0$ und 98^0 liegen drei Umwandlungspunkte in andere Hydrate (Buxhövden und Tammann, Z. anorg. Ch. **15**, 319). Ueber den Verlauf der Dampfspannung des Heptahydrates beim allmählichen Entwässern vergl. Tammann, P. A. [3] **63**, 16. Die krystallographischen Konstanten des Salzes siehe V. v. Lang, Z. Kryst. **35**, 208.

$\mathbf{K_2PtCl_2(CN)_4 . 5\,K_2Pt(CN)_4}$. Durch gemässigte Einwirkung von Chlor auf Kaliumplatincyanür. Kupferrothe Krystalle. Eine analoge Verbindung wird mit Brom erhalten (ebenso mit Pyridin und Oxalsäureresten an Stelle von Cyan) (Werner, Z. anorg. Ch. **12**, 46).

$\mathbf{Pt(NH_3)_2S_3C}$; rothe, unlösl. Prismen. Aus K_2PtCl_4, starkem Ammoniakwasser und CS_2.

$\mathbf{Pt_2Cl_2(NH_3)_4S_3C}$; rothe, feine Nadeln. Entsteht wie das vorige Salz unter gewissen Bedingungen (K. A. Hofmann, Z. anorg. Ch. **14**, 279).

Platin und Metalle.

$\mathbf{PtCd_2}$; weiss, kryst., spröde, SG. 13,5. Durch Erh. von Platinblech neben Kadmium im H-Strom.

PtZn und $\mathbf{PtMg_2}$; auf ähnliche Weise erhalten wie der vorige Stoff, jedoch nicht in reinem Zustande (Hodgkinson, Waring, Desborough, Ch. N. **80**, 185).

$\mathbf{Pt_3Al_{10}}$. Derbe bronzeglänzende Kryst. von undeutlicher Struktur. Erhalten durch zweistündiges Erh. von 1 Thl. Pt mit 6 Thln. Al auf helle Rothglut und Ausziehen der Masse mit 2%iger HCl (O. Brunk, B. **34**, 2733).

Platinamalgam; schwarzer, flockiger Niederschlag. Durch Reduktion von Lsgn. von Platinchlorid und $HgCl_2$ mit Mg (Tarugi, G. **26** [1] 425).

Baur.

Ruthenium.

i. AG. 101,7; d. AG. 100,9.

Ru, das im elektrischen Lichtbogen geschmolzen wurde, hat graue Farbe, Härte wie Ir, SG. 12,063 (Joly, C. r. **116,** 430).

Heptaruthenate zersetzen sich beim Erh. auf 440° nach der Gleichung: $2KRuO_4 = K_2RuO_4 + RuO_2 + O_2$. Bei längerem Erh. des aus Ruthenat und Dioxyd bestehenden Rückstandes erhält man $K_2O . 6Ru_2O_5$ (Joly, C. r. **113,** 694).

Kaliumrutheniumchlorid K_2RuCl_6. Darstellung: man schmilzt in einer Silberschale 6 Thle. KOH mit 1 Thl. pulverigem Ru und fügt allmählich KCl hinzu. Rothbraunes, kryst. Pulver, unlösl. in KCl-Lsg., in warmem Wasser unter theilweiser Zersetzung lösl. (Antony und Lucchesi, G. **29,** II, 82).

$RuCl_5K_2 . H_2O$; seidenglänzendes braunviolettes Pulver. Man lässt Cl auf Ru und NaCl einwirken, löst das rothbraune Produkt in Wasser und fällt mit KCl. Aus der Mutterlauge erhält man $RuCl_5K_2$ (Chlorsesquiruthenit) (Miolati und Tagiuri, G. **30,** II, 511).

Ruthentrisulfid RuS_3; gelbbrauner Niederschlag, durch Einwirkung von H_2S auf K_2RuCl_6 bei 0°. Muss in CO_2-Atmosphäre getrocknet werden.

Ruthendisulfid RuS_2; schwarzer Niederschlag, wie das Trisulfid zu bereiten, jedoch bei 80—90° (Antony und Lucchesi, G. **30,** II, 539).

Ruthenisulfat $Ru(SO_4)_2$. Darstellung: man erh. Ru mit BaO und kleinen Mengen von $Ba(NO_3)_2$ (wobei Baryumruthenat entsteht) und behandelt die Masse mit H_2SO_4. Dabei wird das Ruthenisulfat als rothe Flüss. erhalten. Durch Einleiten von SO_2 entsteht zuerst **$Ru_2(SO_3)_3$**, Ruthensesquisulfit, blaue Lsg., dann: **RuS_2O_6**, Ruthendithionat; hellgelbes Pulver, llösl. in Wasser, unlösl. in Alk., wird durch Permanganat in der Siedehitze zu Perruthensäure oxydirt (Antony und Lucchesi, G. **28,** II, 139; G. **30,** II, 71).

$RuNOCl_3 . 2KCl$. Aus Ru_2Cl_6 durch Zusatz von KNO_2 bis zur Neutralität (Joly und Vèzes, C. r. **169**, 667). Stammsubstanz: $RuNO(OH)_3$, Rutheniumnitrosohydrat.

$RuNOCl_3 . 2RbCl . 2H_2O$
$RuNOCl_3 . 2CsCl . 2H_2O$ } dunkelpurpurfarbene, monokline Kryst. (Howe, Am. Soc. **16,** 388).

Rutheniumnitrosohydrür $Ru_2H_2NO(OH)_3 . 2H_2O$. Entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf Kaliumruthenat (analog der Bildung von Kaliumosmiamat).

$Ru_2H_2NOCl_3 . 3HCl$, Chlorhydrat des Rutheniumnitrosohydrürs. Entsteht bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf $RuNOCl_3 . 2KCl$ in salzsaurer Lsg. Der Stoff bildet mit Chloriden Doppelchloride, z. B. $Ru_2H_2NOCl_3 . 2HCl . 3KCl$, rothe, llösl. Kryst. Aus diesem Salz entsteht durch Hinzufügen von KNO_2 zur schwach salzsauren Lsg.:

$Ru_2H_2(NO_2)_4 . 3KNO_2 . 4H_2O$; orangegelbe Kryst. (Brizard, A. ch. [7] **21,** 311).

$Ru_2(NO_2)_6 . 4KNO_2$; orangerothe, llösl. Kryst. Aus $RuNOCl_3 . 2KCl$ durch Zusatz von KNO_2.

$Ru_2O(NO_2)_4 . 8KNO_2$; gelbe Kryst., in Wasser wlösl. Entsteht wie das vorige durch überschüssiges KNO_2 (Joly und Leidié, C. r. **118,** 468).

$Ru_2Cl_6 . (NH_3)_7$ entsteht bei Einwirkung von trockenem NH_3 auf Ru_2Cl_6. Löst sich in konz. wässerigem NH_3 mit dunkelrother Farbe, wodurch noch $^1/_{5000000}$ Thle. erkenntlich sind. Aus der konz. Lsg. kryst. $Ru_2(OH)_2Cl_4(NH_3)_7 . 3H_2O$ (Joly, C. r. **115,** 1299).

Kaliumrutheniumcyanid $K_4Ru(CN)_6 . 3H_2O$. Darstellung: man siedet K_2RuO_4 mit KCN-Lsg.; die orangefarbene Lsg. entfärbt sich dabei rasch und scheidet beim Eindampfen anscheinend hexagonale Kryst. des Cyanides aus, welche explosiv sind und sich beim Umkryst. in die gew. quadratische Form verwandeln. Mit den Schwermetallsalzen entstehen Niederschläge, z. B. mit $FeCl_3$ ein purpurrother, der sich im Wasser kolloid löst, ähnlich dem Berlinerblau, und Baumwolle echt anfärbt.

$Ba_2Ru(CN)_6 . 6H_2O$; strohgelbe, diamantglänzende, monokline Prismen. Aus dem Bleisalz durch H_2SO_4 (Howe, Am. Soc. **18,** 981).

$Sr_2Ru(CN)_6 . 15H_2O$; strohgelb. Durch Behandeln von geschmolzenem Ruthencyanür mit verd. H_2SO_4 und Sättigen der gebildeten Ruthenocyanwasserstoffsäure mit $Sr(OH)_2$.

$K_2BaRu(CN)_6 . 3H_2O$; bernsteinfarben.

$Cs_2BaRu(CN)_6 . 3H_2O$; gelblichweise Kryst. (Howe und Campbell, Am. Soc. **20,** 29).

Baur.

Rhodium.

i. AG. 103,0; d. AG. 102,2.

Literatur: Leidié, Palladium, Iridium, Rhodium (Paris 1901).

Rhodiumchlorid Rh_2Cl_6. Darstellung: Aus $Rh_2Cl_6 . 6 NaCl . 18 H_2O$ durch Erh. im trockenen HCl-Strom auf 400° und Weglösen des NaCl. Dunkelbraunes Pulver, unlösl. in Wasser und Säuren, lösl. in alkalischer heisser Alkalitartratlsg. und in konz. KCN-Lsg. (Leidié, C. r. **129**, 124).

Kaliumrhodiumcyanid $Rh_2K_6(CN)_{12}$. Darstellung: 25 %ige KOH-Lsg. wird mit $Rh_2(OH)_6$ ges., verd. und in 20 %ige überschüssige HCN-Lsg. gegossen. Es kryst. über H_2SO_4 hellgelbe, monokline, wasserfreie Prismen aus, isomorph mit Kobalti-, Ferri- und Chromicyankalium (Leidié, C. r. **130**, 87).

$6 RhO_2 . K_2O$, $8 Rh_2O . Na_2O$, $12 RhO_2 . BaO$ werden erhalten durch Erh. der entsprechenden Rhodiumdoppelnitrite auf 440° (Joly und Leidié, C. r. **127**, 103).

Rhodiumalaune $Rh_2(SO_4)_3 . M_2SO_4 . 24 H_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4, Tl$) werden erhalten, indem eine Natriumrhodiumsesquichloridlsg. durch eine unzureichende Menge KOH gefällt, das feuchte Sesquihydrat in verd. H_2SO_4 gelöst, eine ungenügende Menge Alkalisulfat zugesetzt und zur Kryst. gebracht wird (Piccini und Marino, Z. anorg. Ch. **27**, 62).

Baur.

Palladium.

i. AG. 106; d. AG. 105,2.

Eigenschaften. Elektrolytisches Palladium, erhalten aus 1%iger Lsg. von Palladiumammoniumchlorid durch einen Strom von 4—5 Volt und einer Dichte von 0,12 Amp. pro Quadratfuss, ist fast ebenso hart wie elektrolytisches Nickel Cowper-Coles (Ch. N. **29**, 280). Pd absorbirt bei Atmosphärendruck 873 Vol. H, wobei pro Gramm H 4370 cal. entwickelt werden (Mond, Ramsay, Shields, O. **25**, 657). Eine T., oberhalb der bei keinem Druck H von Palladium absorbirt würde, existirt nicht (Dewar, Proc. Ch. Soc. **1896/7**, 192). Bei niederen Drucken ist H in Pd einatomig gelöst, bei höheren Drucken zweiatomig (Hoitsema, O. **17**, 1). — Palladium absorbirt 1000 Vol. O beim Erh., wobei es in einen braunschwarzen Stoff übergeht. Die Wärmeentwickelung beträgt 1120 cal. (Mond etc. l. c.). Pd absorbirt 33 Vol. CO (Harbeck und Lunge, Z. anorg. Ch. **16**, 50).

Atomgewicht. Durch Reduktion von $PdCl_2(NH_3)_2$ erhalten Keiser und Breed Pd = 106,579 (Am. **16**, 20), durch Elektrolyse des Palladiumammoniumchlorids Keller und Smith Pd = 107,249 (± 0,04) (Am. **14**, 423), durch Reduktion von $Pd(C_6H_5NH_2)_2Cl_2$ erhält Hardin Pd = 107,006 (± 0,014) (Am. Soc. **21**, 943). (O = 16.)

Verbindungen. Durch Auflösen äquivalenter Mengen von $PdBr_2$ und Metallbromiden in HBr-haltigem Wasser werden folgende **Doppelbromüre** erhalten:

K_2PdBr_4; röthlichbraune Nadeln.

$(NH_4)_2PdBr_4$; olivenbraune grosse, beständige Kryst.

$Na_2PdBr_4 . 4\frac{1}{2} H_2O$; tiefrothe zerfliessliche Nadeln.

$SrPdBr_4 . 6 HO$; schwarze Prismen.

$MnPdBr_4 . 7 H_2O$; mattschwarze Kryst. (Smith und Wallace, Z. anorg. Ch. **6**, 380).

Sesquikarbonylchloropalladit $(PdCl_2)_2(CO)_3$; gelbe Nadeln, S. = 132°, llösl. in CCl_4. Aus $PdCl_2$ und CO bei 260°. Daneben entsteht, durch CCl_4 zu isoliren,

Dikarbonylchloropalladit $PdCl_2(CO)_2$; S. = 142°.

Karbonylchloropalladit $PdCl_2CO$; gelbrothe Nadeln, S. = 197°. Entsteht beim Erh. der Sesquiverbindung auf 263° (Fink, C. r. **126**, 646).

Chlorphosphorpalladium $PdCl_2PCl_3$; braune Nadeln. Wird aus den auf 250° erh. äquivalenten Mengen der Bestandtheile erhalten; ist aus Benzol umzukryst. Durch Wasser entsteht $PdCl_2P(OH)_3$, gelbrothe zerfliessliche Kryst. (Fink, C. r. **115**, 176).

Kaliumpalladiumchloronitrit $K_2Pd(NO_2)_2Cl_2$. Isomorph mit der Verbindung $K_2Pt(NO_2)_2Cl_2$. Entsteht aus $Pd(NO_2)_4K_2$ und der berechneten Menge HCl (Vèges, C. r. **115**, 111).

Kaliumpalladiumjodonitrit $K_2PdJ_2(NO_2)_2 . 3 H_2O$. Purpurrothe prismatische, verwitternde Nadeln aus PdJ_2, aufgelöst in konz. KNO_2-Lsg. auf dem Wasserbad.

$(NH_4)_2PdCl_3 . SO_3 . H_2O$. Feuerrothe, durchsichtige Kryst., durch Auflösen von $(NH_4)_2PdCl_4 . H_2O$ in konz. Lsg. von neutralem Ammoniumsulfit (Rosenheim und Itzig, Z. anorg. Ch. **23**, 28).

Baur.

Iridium.

i. AG. 193; d. AG. 191,5.

Reinigung. Das Metall wird in Chlorid übergeführt und in angemessener Weise mit $NaNO_2$ behandelt (Leidié, C. r. **129**, 214).

Iridiumchlorid Ir_2Cl_6. Darstellung: man erh. $(NH_4)_2IrCl_6$ im trockenen Chlorstrom auf 440°. Grünschwarze Masse, unlösl. in Wasser, Säuren und Alkalien.

Iridiumsulfid IrS_2. Darstellung: man behandelt Li_2IrCl_6 mit trockenem H_2S und extrahirt das Chlorid mit Alk. — Beim Fällen von K_2IrCl_6 mit H_2S fällt ein Gemenge von IrS_2 und Ir_2S_3 (Antony, G. **23**, I, 184).

Kaliumiridiumnitrit $K_6Ir_2(NO_2)_{12}$. Natriumiridiumchlorid wird mit HCl angesäuert, mit $NaNO_2$ gekocht und mit KCl gefällt (Joly und Leidié, C. r. **120**, 1341).

Iridiumbasen (Palmaer, Z. anorg. Ch. **10**, 320; **13**, 211):

$[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$, Iridiumtetramindichlorochlorid. Entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf Ir_2Cl_6 neben der Pentaminverbindung. Ist durch fraktionirte Kryst. zu isoliren. Hellgelb; dünne Nädelchen oder lange sechsseitige Prismen.

$[Ir(NH_3)_4Cl_2]_2SO_4 \cdot 2H_2O$, Iridiumtetramindichlorosulfat. Aus dem Chlorid durch H_2SO_4. Glänzende, hellgelbe Schuppen.

$3[Ir(NH_3)_4Cl_2]Cl + IrCl_3$, Iridiumtetramindichlorochloroiridit; lederfarbener Niederschlag. Aus dem Chlorid mit $IrCl_3$.

$[Ir(NH_3)_5Cl](OH)_2$, Iridiumpentaminchlorohydrat; starke, CO_2 absorbirende Base. Aus dem Chlorid mit wenig Wasser und Ag_2O.

$[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2$, Iridiumpentaminchlorochlorid; gelblichweisse rhombische Oktaëder, lösl. in 153 Thln. Wasser. Darstellung: man erh. $IrCl_3$ mit 25%igem NH_3 in der Lintner'schen Druckflasche im Wasserbad. Hierauf wird eingedampft und mit kaltem Wasser Tetraminchlorid ausgezogen. Der Rückstand wird mit konz. H_2SO_4 behandelt, wobei Pentaminchlorosulfat in Lsg. geht, während NH_4Cl etc. zurückbleiben. Das Sulfat wird durch rauchende HCl in das Chlorid zurückverwandelt. — Aus dem Chlorid und Sulfat entstehen durch doppelte Umsetzung die übrigen Salze.

$[Ir(NH_3)_5Cl]S_2O_6 \cdot H_2O$, Iridiumpentamindithionat; feine weisse Nadeln. Aus dem Chlorid und Baryumdithionat.

$3\,[Ir(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 2\,IrCl_3$, Iridiumpentaminchlorochloroiridit; flockiger, lederfarbiger Niederschlag.

$[Ir(NH_3)_5Br]Br_2$, Iridiumpentaminbromobromid; gelbe, rhombische Prismen, lösl. in 352 Thln. Wasser bei 12,5°. Aus Aquopentaminbromid durch Erw. auf dem Wasserbad.

$[Ir(NH_3)_5Br](NO_2)_2$, Iridiumpentaminbromonitrit; hellgelbe, rhombische Prismen. Aus dem Bromid mit Silbernitrit.

$[Ir(NH_3)_5Br]SO_4 \cdot H_2O$, Iridiumpentaminbromosulfat; feine Nadeln. Entsteht beim Verreiben des Bromids mit konz. H_2SO_4.

$[Ir(NH_3)_5I]I_2$; gelbe, glänzende Krystalle, lösl. in 770 Thln. Wasser. Beim Erh. des Aquopentaminjodids auf 100°.

$[Ir(NH_3)_5NO_3](NO_3)_2$; weisses, kryst. Pulver. Durch Erh. des Aquopentaminnitrates auf 100°.

$[Ir(NH_3)_5OH_2] \cdot (OH)_3$, Iridiumaquopentaminhydrat. Bei längerem Kochen des Pentaminchlorochlorids mit Kalilauge.

$[Ir(NH_3)_5OH_2]I_3$, Iridiumaquopentaminjodid. Aus dem Aquohydrat mit rauchender HI unter Eiskühlung, entsprechend dem Aquochlorid- und -bromid. Lösl. in 15 Thln. Wasser.

$[Ir(NH_3)_5OH_2]Cl_3 \cdot IrCl_3$, Iridiumaquopentaminchloriridit; krystall. Niederschlag aus dem Aquochlorid und $IrCl_3$.

Die Aquopentaminverbindungen gehen beim Kochen in Pentaminverbindungen über und umgekehrt.

$[Ir(NH_3)_6](OH)_3$, Iridiumhexaminhydrat. Treibt NH_3 aus Ammoniumsalzen aus und fällt Metallsalze. Aus dem Chlorid mit Ag_2O.

$[Ir(NH_3)_6](NO_3)_3$, Iridiumhexaminnitrat; mikroskopische tetragonale Tafeln, isomorph mit Luteokobaltnitrat. In 59 Thln. Wasser lösl. Durch 2tägiges Erh. des Pentaminchlorochlorids mit NH_3 im zugeschmolzenen Rohr auf 140°. Das gebildete Hexamminchlorid wird mit Pyrophosphat gefällt, der Niederschlag in HCl gelöst und daraus mit HNO_3 das Nitrat abgeschieden.

$[Ir(NH_3)_6]Cl_3$, Iridiumhexaminchlorid; grosse farblose monosymmetrische Tafeln. Aus dem Nitrat durch Abdampfen mit HCl. Lösl. in 5 Thln. Wasser.

$[Ir(NH_3)_6]Br_3$, Iridiumhexaminbromid; farblose Prismen, lösl. in 30 Thln. Wasser.

$[Ir(NH_3)_6]I_3$, Iridiumhexaminjodid; weisses Krystallpulver, lösl. in 90 Thln. Wasser.

$[Ir(NH_3)_6]Cl_3 \cdot IrCl_3$, Iridiumhexaminchloroiridit. Mikrokryst. Niederschlag.

Baur.

Osmium.

i. AG. 191; d. AG. 189,6.

Eigenschaften. Osmium verflüchtigt sich schon bei gew. T. als OsO_4 (Vèzes, C. r. Bl. **21,** 172). Os kann im elektrischen Lichtbogen geschmolzen werden. Das geschmolzene Os ist glänzend, graubläulich, kryst. Härte zwischen Quarz und Topas. SG. 22,28. At.-Vol. 8,46 (Joly und Vèzes, C. r. **116,** 577).

Osmiumsäure H_2OsO_4; schwarzes Pulver, riecht an feuchter Luft nach Ueberosmiumsäure. Durch Zersetzung des Kaliumsalzes mit Wasser unter Alkoholzusatz und Durchleiten von H zur Verhinderung der Bildung von OsO_4 (Moraht und Wischin, Z. anorg. Ch. **5,** 126).

Natriumosmiumhexachlorid Na_6OsCl_{12}; glänzende, kupferfarbige Blättchen. Durch Erh. von schwefligosmiumsaurem Natrium im HCl-Strom.

Natriumosmiumchlorid $Na_2OsCl_6 . 2H_2O$. Darstellung: man kocht schwefligosmiumsaures Natrium mit rauchender HCl.

Natriumosmiumbromid $Na_2OsBr_6 . 4H_2O$; glänzende, lange, schwarzbraune Prismen. Darstellung entsprechend dem Chlorid.

Kaliumosmiumbromid K_2OsBr_6; schwarzbraunes, kryst. Pulver; sehr wlösl.

Ammoniumosmiumbromid $(NH_4)_2OsBr_6$; tiefschwarzes Krystallpulver (Rosenheim und Sasserath, Z. anorg. Ch. **21,** 122).

Osmiumoxysulfid $Os(SO)_2 . H_2O$ ($= OsO_3 . SH . SH$); braunes Pulver. Entsteht beim Ueberleiten von H_2S über Osmiumsäure unter Erglühen (Moraht l. c.).

Schwefligosmiumsaures Natrium $3Na_2O . OsO_3 . 4SO_2 . 5H_2O$; hellbraune Nadeln, in Wasser rothbraun lösl. und zersetzlich, durch Ba- und Ag-Salz fällbar. Durch Einwirkung von SO_2 auf stark alkalische Lsgn. von Ueberosmiumsäure.

Schwefligosmiumsaures Kalium $7K_2O . 4OsO_3 . 10SO_2$ und $11K_2O . 4OsO_3 . 14SO_2 . 7H_2O$. Die beiden Salze sind dem Na-Salz ähnlich und entstehen unter entsprechenden Bedingungen wie dieses.

Osmischwefligsaures Natrium $[Os(SO_3)_6]Na . 8H_2O$; bräunliche, sternförmig verwachsene Prismen, wlösl. in Wasser. Durch Einwirkung von konz. $NaHSO_3$-Lsg. auf Na_2OsCl_6 in der Siedehitze.

$[Os(SO_3)_6]Na_6 . 3H_2O$ entsteht aus schwefligosmiumsaurem Natrium und $NaHSO_3$ bei längerer Einwirkung in der Kälte.

$[Os(SO_3)_5OH_2]Na_6 . 4H_2O$ entsteht wie das vorige Salz bei Einwirkung in der Siedehitze. Weisses Krystallpulver.

$[Os(SO_3)_5Cl]Na_7 . 6H_2O$; kryst., hellvioletter Niederschlag, in siedendem Wasser unter Zersetzung mit rothvioletter Farbe lösl. Aus Na_2OsCl_6 und Na_2SO_3 bei 60°.

Osmischwefligsaures Kalium $[Os(SO_3)_6]K_6H_2 . 2H_2O$; weisse Nadeln, in Wasser llösl. und daraus umkrystallisirbar. Aus $KHSO_3$ und K_2OsCl_6 in der Siedehitze.

$[Os(SO_3)_5OH_2]K_6 . 4H_2O$; weisse Nadeln, aus K_2SO_3 und K_2OsCl_6 in der Kälte (Rosenheim und Sasserath, Z. anorg. Ch. **21**, 122; **24**, 420).

Kaliumosmiamat (= **Kaliumosmanüberosmat**) OsO_3NK. Darstellung: man löst bei 40° 100 Thle. OsO_4 in 150 Thln. KOH-Lsg. (2 : 1) auf und setzt 40 ccm NH_3 zu. Gelber kryst. Niederschlag, aus Wasser umkryst., quadratische Oktaëder. Reaktion: $OsO_4 + KOH + NH_3 = OsO_3NK + 2H_2O$. Die Formel von Fritzsche und Struve ist hinfällig. Beim Erh. auf 350° hinterbleibt schwarzes, kryst. K_2OsO_4, beim Erh. auf 440° indigoblaues, kryst. $KOsO_3$. Reaktionen: $2OsO_3NK = 2N + OsO_4K_2 + OsO_2$ und $OsO_3NK = N + OsO_3K$ (Joly, C. r. **112**, 1442). Analysen von Ammonium- und Silberosmiamat vergl. Brizard (Bl. **21**, 170).

Amidokaliumchlorosmiat $OsNH_2Cl_3 . 2KCl$. Durch Reduktion von Kaliumosmiamat mit $SnCl_2$ und HCl und Zusatz von KCl (Brizard, A. ch. [7] **21**, 311).

Nitritopentachloroosmiumsaures Kalium $OsNCl_5K_2$. Rubinrothe Prismen, lösl. in Wasser und daraus umkrystallisirbar. Darstellung. Man lässt 1 g Kaliumosmiamat mit 4 ccm konz. HCl in der Kälte stehen. Durch doppelte Umsetzung erhält man aus dem Kaliumsalz entsprechende NH_4-, Rb-, Cs-Salze (A. Werner und Dinklage, B. **34**, 2698).

Baur.

Sachregister.

A.

B.

C.

D.

E.

H.

I.

J.

K.

L.

M.

N.

O.

U.

V.

W.

X.

Y.

Z.

Berichtigungen und Zusätze.

S. 16, Zeile 7 von oben lies Grammmolekeln statt Grammäquivalenten.

S. 133, Zeile 9 von oben:

R. Wegscheider (M. 21, 777—785) zeigt, dass die unbefriedigende Konstanz der Geschwindigkeit dieser Reaktion, welche Bodenstein ausschliesslich auf die erwähnten Störungen zurückführen will, zum Theile von dessen prinzipiell unrichtiger Berechnungsweise herrühren. Er stellt durch eine Neuberechnung der Versuche von Bodenstein fest, dass sich die unzweifelhaft vorhandenen Störungen weniger bemerkbar machen, wenn der Berechnung eine von ihm an zitirter Stelle abgeleitete Formel zu Grunde gelegt wird. Doch gibt er zu, dass hierdurch das wesentliche Ergebniss der Untersuchung Bodenstein's nicht berührt wird.

S. 204, nach Zeile 3 von oben:

Thad. Estreicher (O. 20, 205) hat HCl-Gas mittelst siedenden Aethylens verflüssigt und durch Druckverminderung über dem Aethylen zum Erstarren gebracht. Er fand bei Anwendung eines Heliumthermometers den S. bei $-111,1^0$, den Sied. unter einem Drucke von 745,2 mm im Durchschnitte von sechs Versuchen bei $-83,7^0$. Olszewski (M. 5, 127) hatte den S. $112,5^0$ angegeben.

S. 217, Zeile 3 von unten lies Beatty statt Batty.

S. 218, Abs. 3:

Thad. Estreicher (O. 20, 607) fand mittelst eines Heliumthermometers den Erstarrungspunkt von in CO_2-Aether-Brei verflüssigtem HBr bei $-88,5^0$, den S. bei $-87,9^0$, den Sied. unter einem Drucke von 738,2 mm bei $-64,5^0$. Der Meniskus verschwand bei $+91,3^0$ und erschien bei $+90,4^0$ wieder.

S. 224, Zeile 17 von oben lies Arctowski statt Arclowski.

S. 225, Zeile 14 von unten, nach „bestritten wird“:

Fester HJ färbt sich von aufgelöstem J bräunlich, flüssiger bei Zimmertemperatur violett (Thad. Estreicher, O. 20, 608), was mit den Beobachtungen von Gautier und Charpy (C. r. 110, 189) über die Abhängigkeit der Farbe der Jodlösungen von der T. im Einklange steht.

S. 231, nach Absatz 3:

HJ schmilzt bei $-50,8^0$, siedet unter 730,4 mm Druck bei $-34,14^0$, unter 739,8 mm bei $-34,12^0$ (Heliumthermometer), lässt den Meniskus verschwinden bei $+150,7^0$ und wiedererscheinen bei $+150,4^0$ (Thad. Estreicher, O. 20, 608).

S. 240, Zeile 18 von unten lies O_2 statt O.

S. 337, Zeile 8 von oben:

S. 624^0 (Heycock und Neville, Ch. N. 71, 33); 629^0 (Heycock und Neville, Soc. 67, 160); 632^0 (Gautier, C. r. 123, 109); $630,5^0$ (Holborn und Day, P. A. [4] 2, 534).

S. 373, Zeile 6 von oben:

Siliciumhydrür Si_2H_6. Moissan und Smiles erhielten durch Einwirkung von HCl auf Magnesiumsilicid das Hydrür Si_2H_6 als farblose Flüssigkeit. Sied. -138^0, S. $+52^0$; verbrennt an der Luft mit heller weisser Flamme unter Bildung von amorphem Si und SiO_2. Lösungen von $HgCl_2$, $AuCl_3$ und $AgNO_3$, $FeCl_3$, Indigoschwefelsäure, $K_2Cr_2O_7$ und $KMnO_4$ werden reduzirt. Gesättigte chlor- oder fluorreiche Verbindungen von CCl_4 und $SiFl_4$ werden explosionsartig zersetzt (C. r. 134, 569, 1549; Ch. C. 1902, I, 845; II, 334).

S. 587, Zeile 24 und 25 von oben:

Die Gleichung enthält im Original H_4 statt H_2 (?).

S. 587, Zeile 27 und 28 von oben:

In der Gleichung ist H_2 rechter Hand zu streichen. Das Original hat dafür H_2O (?).

S. 633, Zeile 25 von oben:

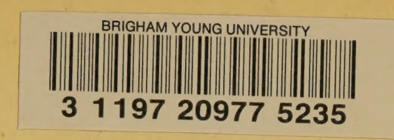
So im Original; wahrscheinlich soll es heissen: $+ \frac{1}{2} H_2O$ flüssig $+ 7,36$ Cal.

S. 727, nach der letzten Zeile:

Durch Glühen von Mn_3O_4 in CH_4 erhaltenes MnO ist ein hellgrünes an der Luft wenig veränderliches Pulver (W. Müller-Erzbach P. A. 122, 139).

S. 752, Absatz 3, vor Mills:

FeO entsteht als grauschwarze an der Luft nicht leicht veränderliche Masse durch Glühen von Fe_2O_3 im Porzellanrohre über direktem Kohlenfeuer in einem Strome von CH_4 (Müller-Erzbach P. A. 122, 139).


BRIGHAM YOUNG UNIVERSITY
3 1197 20977 5235

